

HYDROGENATION ASYMETRIQUE DE PRECURSEURS D'AMINOACIDES A L'AIDE DE MONO- ET DIPHOSPHINES DERIVEES DE SUCRES

DOMINIQUE LAFONT, DENIS SINOU et GERARD DESCOTES *

*Laboratoire de Chimie Organique II, E.R.A. du C.N.R.S. no. 689, Université Lyon I,
ESCIL, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 8 septembre 1978)

Summary

Mono- and di-phosphines derived from sugars are synthesized and used as ligands in asymmetric catalysis. In the presence of a base (triethylamine, KOH...) the cationic complex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{dioxop}]^+\text{ClO}_4^-$ catalyzes reduction of α -amino acid precursors with high optical yields (78–86%). The influence of the base is discussed.

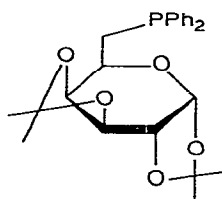
Résumé

Des mono- et diphosphines sont préparées à partir de sucres et utilisées comme ligandes en catalyse asymétrique. En particulier, le complexe cationique $[\text{Rh}(\text{COD})\text{dioxop}]^+\text{ClO}_4^-$, en présence d'une base (triéthylamine, KOH,...) permet la réduction de précurseurs d' α -aminoacides avec des rendements optiques élevés (78–86%). L'influence de la base est discutée.

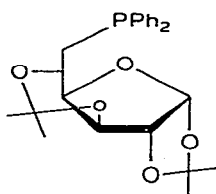
L'emploi de phosphines dérivées de produits naturels chiraux s'est très largement répandu pour l'obtention de complexes de métaux de transition servant comme catalyseurs de réactions asymétriques. Ainsi, les phosphines dérivées de l'acide tartrique [1], du menthol [2], du camphre [3], de l'hydroxy-4 proline [4] ont été utilisées pour l'hydrogénation asymétrique de précurseurs d'aminoacides. Plus récemment, des phosphines [5,6] et phosphinites [7] dérivées de sucres ont été également employés avec succès. La grande variété des sucres (mono-, oligo- et polysaccharides) et leur exploitation croissante comme sources de produits chiraux nous a orienté vers la synthèse de phosphines saccharidiques et vers leur emploi en hydrogénation asymétrique. Ce mémoire présente les résultats obtenus avec des mono- et diphosphines dérivées de monosaccharides et utilisées comme ligandes chiraux de complexes catalytiques.

Synthèses de mono- et diphosphines

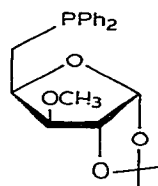
Les phosphines de sucres sont peu connues et résultent généralement de processus d'addition de PhPH_2 sur des sucres insaturés [8] ou de substitution sur des tosylates [6]. Cette dernière méthode a été reprise et généralisée avec Ph_2PLi sur le *O*-tosyl-6 di-*O*-isopropylidène-1,2;3,4- α -D-galactopyranose selon [6], sur le *O*-tosyl-6 di-*O*-isopropylidène-1,2;3,5- α -D glucofuranose [9] et sur le *O*-tosyl-5-*O*-méthyl-3-*O*-isopropylidène-1,2- α -D-xylofuranose [10]. Ces mono-phosphines I–III ainsi synthétisées présentent des stabilités variables à l'air: ainsi I est stable alors que II et III se transforment aisément en oxydes de phosphines correspondants.



(I)



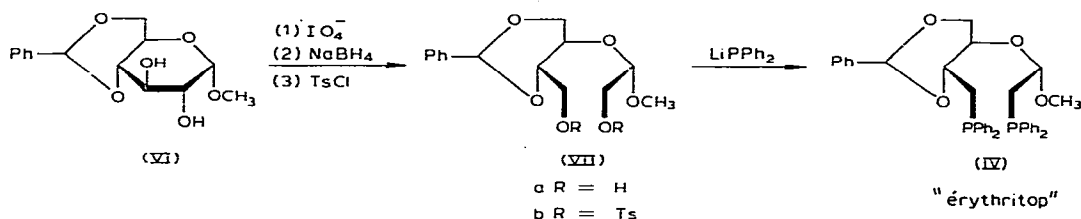
(II)



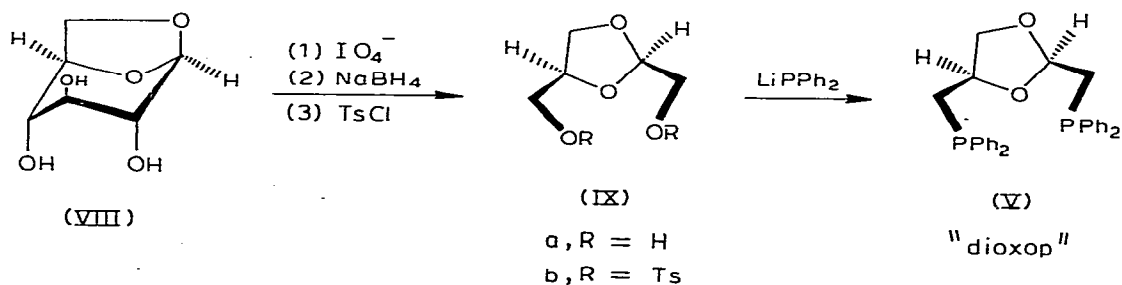
(III)

Les diphosphines IV et V ont été préparées par dégradation périodique du sucre VI et de l'anhydrosucre (VIII) suivies de réduction, tosylation et phosphination selon les Schémas 1 et 2. Les diphosphines ainsi obtenues, nommées "érythritop" pour IV et "dioxop" pour V, sont stables à l'air et peuvent être utilisées comme ligandes asymétriques avec des métaux de transition.

SCHEMA 1



SCHEMA 2



Réduction asymétrique

Les essais de réduction asymétrique de divers précurseurs d'acides aminés ont été effectués à l'aide du complexe cationique $[\text{Rh}(\text{cyclooctadiène-1,5})\text{L}_2]^+\text{ClO}_4^-$ préparé selon Kagan et al. [11] (avec $\text{L} = \text{I}, \text{II}, \text{III}$ et $\text{L}_2 = \text{IV}, \text{V}$).

1. Monophosphines I, II, III

Les résultats obtenus avec de telles monophosphines utilisées comme ligandes asymétriques sont résumés dans le Tableau 1. L'examen du Tableau 1 montre que:

— L'emploi de monophosphines telles que I permet d'atteindre de forts excès énantiomériques dans la réduction de l'acide α -acétylaminoacrylique (54%). Ce résultat particulièrement intéressant pour une monophosphine non chirale au phosphore est retrouvé avec le complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{I})_2]^+\text{PF}_6^-$ ce qui semble indiquer que le contre-ion ne joue qu'un rôle mineur dans le processus catalytique. Par contre, le catalyseur neutre formé in situ à partir de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ et I ne permet pas la réduction du précurseur de l'acide aminé.

— L'addition de triéthylamine modifie fortement les rendements optiques

TABLEAU 1
HYDROGENATION AVEC $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]^+\text{ClO}_4^-$ ($\text{L} = \text{I}, \text{II}$ ou III)

Substrat	Phosphine	$\frac{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]}{[\text{substrat}]}$	Conversion (%)	e.e (%) ^b (configuration)
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NHAc} \end{array}$	I	0	100	54 (S)
		0.07	100	12 (S)
		1	100	33 (R)
	II	0	100	2 (S)
		1	100	3 (S)
	III	0	100	33 (S)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NHAc} \end{array}$	I	0	100	11 (S)
		1	100	15 (S)
	II	0	100	9 (R)
		0.30	100	21 (S)
	III	0	55	20 (S)
		1	0	
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	I	0	100	15 (S)
		2	100	29 (R)
	II	0	100	22 (R)
		2	56	15 (R)
	III	0	100	0
		2	86	14 (R)

^a $[\text{Rh}] 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{substrat}]/[\text{Rh}] 50$; éthanol; $p(\text{H}_2) 1.1 \text{ atm}$; T ambiante. ^b Les excès énantiomériques sont calculés en se basant sur les valeurs suivantes des produits optiquement purs (*R*) *N*-acétylalanine $[\alpha]_D^{25} 66.5^\circ$ (c 2, eau) [12]; (*S*) *N*-acétylphénylalanine $[\alpha]_D^{25} 46.0^\circ$ (c 1, éthanol) [1b]; (*R*) α -méthylbutanedioïque $[\alpha]_D^{20} +16.88$ (c 2.1, éthanol) [13].

obtenus et peut changer la configuration de l'acide amino chiral. Ainsi, la réduction de l'acide α -acétylaminoacrylique est obtenue avec des excès énantiomériques plus faibles (22%) pour des quantités catalytiques de triéthylamine alors qu'une quantité équimolaire de base conduit pour la réduction du sel d'ammonium obtenu à l'acide de configuration opposée (33% *R*). Néanmoins, les faibles rendements optiques obtenus ne permettent pas avec de telles monophosphines une étude comparée plus approfondie.

2. Diphosphines IV et V

Les résultats obtenus dans la réduction de divers substrats prochiraux à l'aide du complexe $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]^+\text{ClO}_4^-$ avec $\text{L}_2 = \text{IV}$ ou V sont donnés dans le Tableau

TABLEAU 2

HYDROGENATION AVEC $[\text{Rh}(\text{COD})\text{L}_2]^+\text{ClO}_4^-$ ($\text{L}_2 = \text{IV}$ ou V)

Substrat	Phosphine	$\frac{[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]}{[\text{substrat}]}$	Conversion (%)	e.e. ^b (%) (configuration)	Turn-over (min ⁻¹)
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NHAc} \end{array}$	IV	0	100	33 (<i>R</i>)	7.2
		1	100	20 (<i>R</i>)	—
	V	0	100	13 (<i>R</i>)	2.1
		0.07	100	38 (<i>S</i>)	2.6
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NHAc} \end{array}$	IV	0	81	18 (<i>R</i>)	0.6
		1	100	86 (<i>S</i>)	2.0
	V	0	100	13 (<i>S</i>)	2.0
		0.07	100	78 (<i>S</i>)	1.5
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	IV	0	78	10 (<i>S</i>)	1.2
	V	0	100	27 (<i>S</i>)	9.1
		2	100	34 (<i>S</i>)	3.3
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{NHAc} \end{array}$	V	0	100	00	
		0	100	9 (<i>S</i>) ^c	
		0.07	90	6 (<i>S</i>)	
$\text{AcO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O})-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NHAc} \end{array}$	V	0	73	36 (<i>S</i>)	
		0.07	100	79 (<i>S</i>)	2.1
$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NHAc} \end{array}$	V	0.07	100	85 (<i>S</i>)	3.5
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	V	0	55	22 (<i>S</i>)	
		0.07	100	58 (<i>S</i>)	0.8

^a $[\text{Rh}] 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{substrat}]/[\text{Rh}] 50$; éthanol; $p(\text{H}_2) 1.1 \text{ atm}$; T ambiante. ^b Les excès énantiomériques sont calculés en se basant sur les valeurs suivantes des produits optiquement purs: (*R*) *N*-acétylalanine $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 66.5^\circ$ (c 2, eau) [12]; (*S*) *N*-acétylphénylalanine $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 46.0^\circ$ (c 1, éthanol) [1b]; (*S*) *N*-acétylphénylalaninate de méthyle $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 21.4^\circ$ (c 1.9, méthanol) [14]; (*S*) *N*-acétyl-*O*-méthyl-3-acétyl-4-dopa $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -22.6^\circ$ (c 1, acétone) [1a]; (*R*) α -méthylbutanedioïque $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +16.88^\circ$ (c 2.1, éthanol) [13]; (*S*) méthyl-2-phényl-3-propanoïque $[\alpha]_{\text{D}}^{21} +17.87^\circ$ (c 5, éthanol) [15]. ^c Solvant benzène.

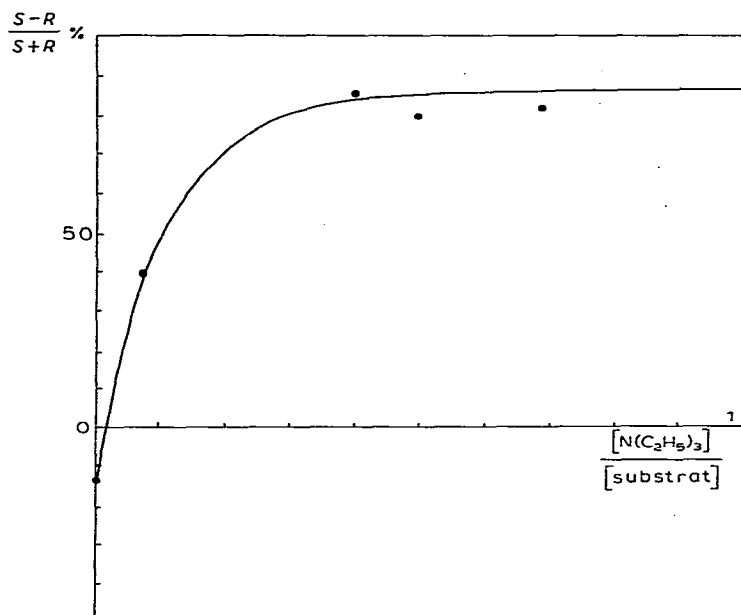


Fig. 1. Réduction de l'acide α -acétamidoacrylique avec $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dioxop})]^+ \text{ClO}_4^-$. Rdt. optique = $f([\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3])$. $[\text{Rh}] 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{substrat}]/[\text{Rh}] 50$; $p(\text{H}_2) 1.1 \text{ atm}$; T ambiante; conversion quantitative.

2. L'évolution des rendements optiques pour l'hydrogénation de l'acide α -acétamidoacrylique en fonction de la quantité de triéthylamine introduite est donnée par la Fig. 1. Enfin, l'influence de la structure de la base et de la nature du solvant est précisée dans le Tableau 3 concernant l'hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique avec $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dioxop})]^+ \text{ClO}_4^-$.

TABLEAU 3

HYDROGENATION DE L'ACIDE α -ACETAMIDOCINNAMIQUE AVEC $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dioxop})]^+ \text{ClO}_4^-$ ^a

Solvant	Base	e.e. (%) ^b (configuration)	Turn-over (min^{-1})
CH_3OH	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	75 (S)	1.6
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	46 (S)	1.8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	78 (S)	1.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	55 (S)	1.5
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	75 (S)	1.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	78 (S)	2.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}$	71 (S) ^c	0.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	62 (S)	0.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	NaOH	75 (S)	1.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3ONa	44 (S)	1.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$t\text{-BuOK}$	61 (S)	1.0

^a $[\text{Rh}] 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{substrat}]/[\text{Rh}] 50$; $[\text{base}]/[\text{Rh}] 0.07$; $p(\text{H}_2) 1.1 \text{ atm}$; T ambiante; conversion quantitative. ^b Les excès énantiomériques sont calculés en se basant sur la valeur suivante: (S) N -acétylphénylalanine $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 46.0^\circ$ (c 1, éthanol) [1b]. ^c Taux de conversion 86%.

L'ensemble de ces données permet d'observer:

- un accroissement des rendements optiques avec l'emploi des diphosphines par rapport à ceux obtenus avec les monophosphines (Tableau 1) avec ou sans présence de base.
- une forte augmentation avec la "dioxop" (V) des rendements optiques en présence de quantités catalytiques de triéthylamine. Les excès énantiomériques obtenus atteignent les valeurs élevées signalées pour la "diop" [1,11] et autres diphosphines [4,16—18]. Les variations d'e.e. décrites dans la Fig. 1 confirment l'inversion de configuration préalablement décelée avec les monophosphines. La nature de la base ne joue qu'un faible rôle de même que le type de solvant utilisé dans la réduction (Tableau 3). L'influence de l'eau paraît cependant défavorable comme dans le cas déjà signalé d'autres phosphines [4]. Les observations ne sont faites que pour les précurseurs d'acides aminés puisque l'ester méthylique de l'acide α -acétamidocinnamique n'est réduit dans ces conditions qu'avec un rendement optique très faible.

Discussion

Les résultats obtenus avec la "dioxop" (V) et parfois avec les monophosphines montrent le rôle essentiel joué par le groupe carboxylique des précurseurs d'acides aminés. Les substrats prochiraux contenant un tel groupement conduisent, en présence de triéthylamine, à des excès énantiomériques comparables à ceux obtenus avec d'autres diphosphines chirales. La nature de la base ainsi que sa concentration influent sur l'excès énantiomérique.

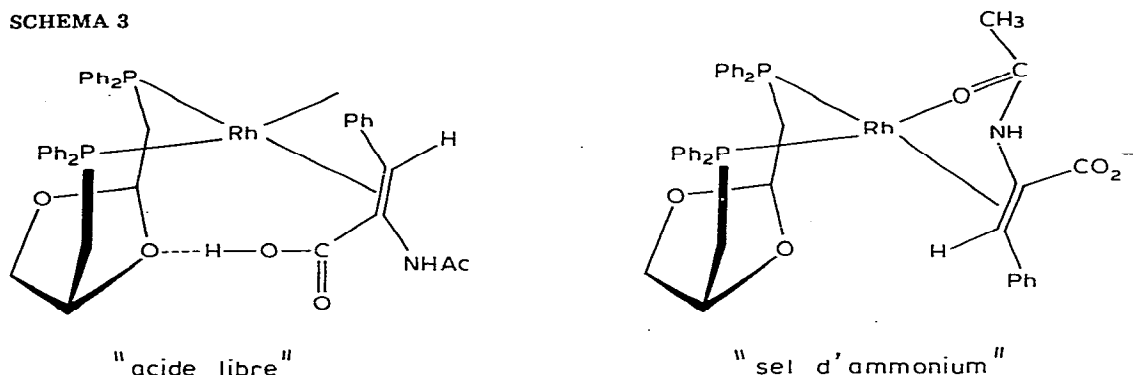
Le comportement particulier de l'acide α -acétamidoacrylique (l'excès énantiomérique est fonction de la concentration en amine) est dû au fait que l'acide libre et le sel d'ammonium d'hydrogène pratiquement à la même vitesse. Par contre, le sel d'ammonium du précurseur de la dopa par exemple est réduit beaucoup plus rapidement que l'acide lui-même.

Les récents travaux de Brown [19] ont montré que, dans le cas de la "diop", le précurseur prochiral était coordonné au rhodium par la double liaison et la fonction énamide. Dans le cas plus particulier de la "dioxop", on peut penser que la fonction COOH se coordonne par liaison hydrogène à l'un des oxygènes du cycle; une telle interaction entre un groupe carboxylique et une fonction amine a été mise en évidence par Achiwa dans le cas de la bppm [4]. La coordination du groupe amide au rhodium est alors rendue très difficile, à cause des contraintes stériques. Le précurseur jouerait donc le rôle d'un substrat monodenté, ce qui expliquerait les faibles excès énantiomériques observés pour l'acide aminé de réduction.

Par contre, sous forme de sel d'ammonium, la liaison hydrogène étant supprimée, la coordination du groupe acétamido au rhodium est alors possible et le précurseur d'acide aminé joue le rôle d'un substrat bidenté comme dans le cas de la "diop".

Cependant, cette hypothèse n'explique pas le très faible excès énantiomérique observé avec l'ester méthylique de l'acide α -acétamidocinnamique. Des recherches sont actuellement en cours pour modifier la structure de la "dioxop" et pour mettre en évidence les différents intermédiaires réactionnels de la réduction des précurseurs d'acides aminés avec ce ligand chiral [20].

SCHEMA 3



Partie expérimentale

Les points de fusion ont été déterminés en tube de Thiele. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60. Les déplacements chimiques δ exprimés en ppm sont mesurés dans l'acétone- d_6 (sauf IXb) par rapport au tétraméthylsilane. Les abréviations s, d, m sont utilisées pour singulet, doublet et multiplet respectivement. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin-Elmer 141, dans une cuve thermostatée de 1 dm. On utilisera les abréviations COD (cyclooctadiène-1,5) et acac (acétylacétonate).

Réactifs et solvants

Les solvants sont purifiés comme indiqué dans la littérature [1]. Les complexes précurseurs $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ et $\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})$ sont préparés selon les méthodes décrites [11].

Synthèse des phosphines

Le diphenylphosphinelithium, préparé par action du lithium sur la chlorodiphenylphosphine (5 g, 22.5 mmol) dans 70 ml de tétrahydrofurane est additionné goutte à goutte à 15 mmol de tosylate (7.5 mmol dans le cas d'un ditosylate) dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane, le tout sous argon. Après 24 h, la solution est évaporée à sec et reprise par un mélange benzène/eau (1/1). La phase benzénique est lavée à la soude diluée, séchée et évaporée. Le résidu est soit cristallisé, soit chromatographié sur plaques de silice 20 × 20 (éluant: acétate d'éthyle/hexane 1/1).

Désoxy-6-di-O-isopropylidène-1,2,3,4-diphénylphosphino-6- α -D-galactopyranose (I). Rdt. 35%; F. 124–125°C (éthanol) (lit. [6] 131.5–132°C); $[\alpha]_D^{25} -111.5^\circ$ (c1, benzène) (lit. [6] $[\alpha] -101.4^\circ$ (c1.5, chloroforme). RMN δ (ppm): 7.50–7.30 (m, 10H aromatiques), 5.47 (d, $J_{1,2}$ 5.0 Hz, H(1)), 4.63 (q, $J_{3,2}$ 2.3, $J_{3,2}$ 8.0 Hz, H(3)), 4.40–4.20 (m, H(2) et H(4)) 4.00–3.60 (m, $J_{5,4}$ 5.8, $J_{5,6}$ 6.9 Hz, H(5)), 2.50 (d, $J_{5,6}$ 6.9 Hz, H(6) et H(6')), 1.42, 1.34, 1.25 et 1.10 (4s, CMe_2).

Désoxy-6-di-O-isopropylidène-1,2,3,5-diphénylphosphino-6- α -D-glucofuranose (II). Rdt. 70%; huile; $[\alpha]_D^{20} +31.4^\circ$ (c1.45, acétone). RMN δ (ppm): 7.70–7.30 (m, 10H aromatiques), 5.90 (d, $J_{1,2}$ 3.9 Hz, H(1)), 4.55 (d, $J_{2,1}$ 3.9 Hz, H(2)),

4.45–4.10 (m, H(3) et H(4)), 3.45–3.40 (m, $J_{5,6}$ 4.5, $J_{5,6'}$ 8.4 Hz, H(5)), 2.55 (m, H(6) et H(6')), 1.42, 1.30 et 1.18 (3s, CMe₂).

Désoxy-5 diphénylphosphino-5-O-isopropylidène-1,2-O-méthyl-3-α-D-xylofuranose (III). Rdt. 50%; huile; $[\alpha]_D^{20}$ –38.2° (c 1.15, acétone). RMN δ(ppm): 7.70–7.30 (m, 10H aromatiques), 5.85 (d, $J_{1,2}$ 4.0 Hz, H(1)), 4.50 (d, $J_{2,1}$ 4.0 Hz, H(2)), 4.25–4.0 (m, $J_{4,5}$ 11.2, $J_{4,5'}$ 7.2, $J_{4,3}$ 3.2 Hz, H(4)), 3.40 (d, $J_{3,4}$ 3.2 Hz, H(3)), 3.20 (s, OMe), 2.48 (d, H(5) et H(5')), 1.25 (s, CMe₂).

(1'S)-O-Benzylidène-2,4-O-(O-tosyl-2'-méthoxy-1'-éthyl)-3-O-tosyl-1-D-erythritol (VIIb). Rdt. 90%; huile; $[\alpha]_D^{22}$ –33.5° (c 1.8, acétone). RMN δ(ppm): 8.00–6.80 (m, 13H aromatiques), 5.30 (s, –CH–benzylidène), 4.60–3.50 (m, H(4), H(3), H(2), H(1), H(2') et H(1')), 3.15 (s, OMe), 2.15 et 2.05 (2s, CH₃–C₆H₅). Analyse: Tr.: C, 56.5; H, 5.4. C₂₈H₃₂O₁₀S₂ calc.: C, 56.7; H, 5.4%.

(1'S)-O-Benzylidène-2,4-O-(diphénylphosphino-2'-méthoxy-1'-éthyl)-3-désoxy-1-diphénylphosphino-1-D-erythritol (IV). Rdt. 30%; huile; $[\alpha]_D^{22}$ –66.0° (c 2.4, acétone). RMN δ (ppm): 7.75–7.30 (m, C₆H₅–P), 7.25 (s, C₆H₅–C), 5.40 (s, –CH–benzylidène), 4.76 (dd, $J_{1',2'a}$ 10.8, $J_{1',2'b}$ 5.3 Hz, H(1')), 4.50–3.40 (m, H(2), H(3), H(4)) 3.34 (s, OCH₃), 3.00–2.35 (m, –CH₂–P). Analyse: Tr.: C, 72.3; H, 6.7. C₃₈H₃₈O₄P₂ calc.: C, 73.5; H, 6.2%.

(2R, 4R)-Ditosyloxyméthyl-2,4-dioxolanne-1,3 (IXb). Rdt. 66%; F. 78°C (éthanol) (lit [21] 84–86°C); $[\alpha]_D^{20}$ –9.0° (c 2, acétone) (lit. [21] –25.5° (c 2, acétone)). RMN (C₆D₆) δ(ppm): 7.90–6.70 (m, 8H aromatiques), 4.75 (t, $J_{2,1'}$ 3.5 Hz, H(2)), 3.90–3.20 (m, H(4), H(5), H(1'), H(1'')), 1.95 (s, CH₃–C₆H₅).

(2R, 4R) Bis(diphénylphosphinométhyl)-2,4-dioxolanne-1,3 (V). Rdt. 35%; huile; $[\alpha]_D^{20}$ + 2.7° (c 2, acétone). RMN δ(ppm): 7.80–7.20 (m, 20H aromatiques), 5.02 (dd, $J_{2,1'a}$ 10.6 Hz, $J_{2,1'b}$ 4.8 Hz, H(2)), 3.40–3.10 (m, H(4), H(5)), 2.60–2.30 (m, –CH₂–P). Analyse: Tr.: C, 73.9; H, 6.1; P, 13.1. C₂₉H₂₈O₂P₂ calc.: C, 74.0; H, 6.0; P, 13.2%.

Synthèse des complexes cationiques

Ces complexes sont préparés selon le mode opératoire précédemment décrit [11].

[Rh(COD)(I)₂]⁺ ClO₄[–]. Rdt. 55%; $[\alpha]_D^{20}$ –82° (c 0.62, CH₂Cl₂).

[Rh(COD)(II)₂]⁺ ClO₄[–]. Rdt. 60%; $[\alpha]_D^{20}$ –22.5° (c 0.9, CH₂Cl₂).

[Rh(COD)(III)₂]⁺ ClO₄[–]. Rdt. 60%; $[\alpha]_D^{20}$ –22.5° (c 0.6, CH₂Cl₂).

[Rh(COD)(erythritop)]⁺ ClO₄[–]. Rdt. 78%; $[\alpha]_D^{20}$ –52° (c 0.52, CH₂Cl₂).

Analyse: Tr.: C, 57.1; H, 5.3; P, 6.4. C₄₀H₃₀ClO₈P₂ Rh calc.: C, 59.5; H, 5.4; P, 6.5%.

[Rh(COD)(dioxop)]⁺ ClO₄[–]. Rdt. 80%; $[\alpha]_D^{20}$ –112° (c 1.1, CH₂Cl₂). Analyse: Tr.: C, 56.1; H, 5.2. C₃₇H₄₀ClO₆P₂Rh calc.: C, 56.9; H, 5.2%.

Hydrogénations

Les hydrogénations ont été effectuées avec un appareillage classique sous pression atmosphérique. La cellule est munie d'un bouchon à septum permettant l'injection de liquide au moyen d'une seringue.

L'ordre d'addition des réactifs dans la cellule d'hydrogénation est le suivant: substrat, catalyseur, hydrogène, solvant, éventuellement base.

Les produits de réduction sont traités selon les modes opératoires décrits [1,18].

Bibliographie

- 1 (a) H.B. Kagan et T.P. Dang, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 6429; (b) T.P. Dang, J.C. Poulin et H.B. Kagan, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 105; (c) H.B. Kagan, N. Langlois et T.P. Dang, J. Organometal. Chem., 90 (1975) 353.
- 2 J.D. Morrison, R.E. Burnett, A.M. Aguiar et C.J. Morrow, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1308.
- 3 J.D. Morrison, W.F. Masler et M.K. Neuberg, Adv. Catal., 25 (1976) 81.
- 4 (a) K. Achiwa, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 8265; (b) Chem. Lett., (1977) 777; (c) Tetrahedron Lett., (1977) 3735; (d) Tetrahedron Lett., (1977) 443; (e) Tetrahedron Lett., (1978) 1475.
- 5 G. Descotes, D. Lafont et D. Sinou, J. Organometal. Chem., 150 (1978) C14.
- 6 J. Benes et J. Hetflejš, Coll. Czech. Chem. Commun., 41 (1976) 2256.
- 7 W.R. Cullen et Y. Sugi, Tetrahedron Lett., (1978) 1635.
- 8 K. Seo et S. Inokawa, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (1973) 3301.
- 9 B. Coxon, Carbohydr. Res., 19 (1971) 197.
- 10 R.L. Whistler et C.C. Wang, J. Org. Chem., 33 (1968) 4455.
- 11 D. Sinou et H.B. Kagan, J. Organometal. Chem., 114 (1976) 325.
- 12 S.M. Birbaum, L. Levitov, R.G. Kingsley et J.P. Greenstein, J. Biol. Chem., 194 (1952) 1022.
- 13 E. Berner et R. Leornaden, Justus Liebig. Ann. Chem., 538 (1939) 1.
- 14 G. Gelbard, H.B. Kagan et R.S. Stern, Tetrahedron, 32 (1976) 233.
- 15 J. Kenyon, H. Phillips et V.P. Pittman, J. Chem. Soc., (1935) 1072.
- 16 W.S. Knowles et D.J. Weinkauff, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 2567.
- 17 B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachman et D.J. Weinkauff, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5946.
- 18 M.D. Fryzuk et B. Bosnisch, (a) J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 6262. (b) J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 5491.
- 19 J.M. Brown et P.A. Chaloner, (a) Chem. Commun., (1978) 321; (b) Tetrahedron Lett. (1978) 1877.
- 20 Travaux en cours avec J.M. Brown.
- 21 D.J. Trigg et B. Belleau, Can. J. Chem., 40 (1962) 1201.