

**Preliminary communication**

**HOMOGENKATALYTISCHE ASYMMETRISCHE HYDRIERUNG VON KETONEN**

BÁLINT HEIL\*, SZILÁRD TÖRÖS, SÁNDOR VASTAG und LÁSZLÓ MARKÓ

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie, H-8200 Veszprém (Ungarn)*

(Eingegangen den 10. Juni 1975)

**Summary**

Complexes formed from  $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadiene})\text{Cl}]_2$  and tertiary phosphines under hydrogen are active catalysts for the homogeneous hydrogenation of ketones. Using chiral phosphines optical yields up to 51% were achieved.

Über die homogenkatalytische Hydrierung von Ketonen mit Hilfe von Übergangsmetall-Komplexen wurden bisher erst wenige Arbeiten veröffentlicht [1]. Rhodium-Katalysatoren des Typs  $[\text{H}_2\text{RhL}_2\text{S}_2]^+\text{Y}^-$  ( $\text{L} = \text{PR}_3$ ;  $\text{S} =$  Lösungsmittel;  $\text{Y}^- = \text{ClO}_4^-$  oder  $\text{PF}_6^-$  [2]) ermöglichen bei Anwendung chiraler Phosphine die asymmetrische Hydrierung der  $\text{>C=O}$  Doppelbindung. Mit Hilfe solcher Katalysatoren konnten unter milden Reaktionsbedingungen Alkohole mit einer optischen Reinheit bis zu 8.1% hergestellt werden [3].

Wir berichten über die asymmetrische Hydrierung von Ketonen mit chiralen Phosphinen und  $[\text{Rh}(1,5\text{-Hexadien})\text{Cl}]_2$  als Katalysator. Der aktive Komplex wurde aus den Komponenten in einer Benzol/Methanol Lösung unter Wasserstoff "in situ" erzeugt. Die Ergebnisse der Hydrierversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus ihr ist zu entnehmen, dass mit DIOP, einem starren, bis-tertiären Phosphin, Acetophenon mit einer optischen Reinheit bis zu 51% erhalten werden konnte, dass aber gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit gering war. Mono-tertiäre Phosphine mit Chiralität am Phosphor lieferten auch relativ gute optische Ausbeuten (bis zu 28%), (+)-P[(R)-2-Me-butyl]<sub>3</sub> erwies sich aber in dieser Hinsicht als praktisch wirkungslos. Phosphine mit geringer Basizität wie  $\text{PPh}_3$  waren in diesem System für die Hydrierung von Ketonen nicht geeignet.

Bei den meisten Versuchen verringerte sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach einigen Stunden wesentlich, was mit der Änderung der Farbe des Reaktionsgemisches verbunden war. Es bestanden ferner Schwierigkeiten bezüglich der Reproduzierbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten. Untersuchungen zur Klärung der Ursachen dieser Erscheinung sind im Gange.

TABELLE 1

HYDRIERUNG VON ACETOPHENON MIT  $[\text{Rh}(1,5\text{-Hexadien})\text{Cl}]_2$  UND CHIRALEN PHOSPHINEN  
(Molverhältnis 1/2.0) IN BENZOL/METHANOL (1/6). KETON/RHODIUM = 200

Phosphin	T (°C)	p(H <sub>2</sub> ) (atm)	Reaktionszeit (Stunden)	Konversion (%)	Alkohol		
					$[\alpha]_D^{25}$ (reine Flüss.)	Konfigu- ration	Optische Reinheit (%)
(S)(-)-P(CH <sub>2</sub> Ph)MePh <sup>a</sup>	30	1	60	60	-11.86	S	27.2 [4]
(S)(-)-P(CH <sub>2</sub> Ph)MePh	30	1	48	15	-12.43	S	28.5 <sup>b</sup>
(S)(+)-PMePrPh <sup>c</sup>	30	1	120	63	- 1.61	S	3.7
(S)(+)-PMePrPh	30	1	56	25	- 1.18	S	2.7 <sup>d</sup>
(+)-P[(R)-2-Me-butyl] <sub>3</sub> <sup>e</sup>	30	1	120	18	< 0.1	S	<0.3
(S,S)(+)-DIOP <sup>f</sup>	30	1	173	10	+22.41	R	51.4
(S)(-)-P(CH <sub>2</sub> Ph)MePh	50	40	16	73	- 9.07	S	20.8
(S,S)(+)-DIOP	50	1	55	8.1	+22.06	R	50.6
(S,S)(+)-DIOP	80	200	12	38	+16.44	R	37.7
(S)(-)-P(CH <sub>2</sub> Ph)MePh	30	1	55	26	+ 1.11 <sup>g</sup>	S	8.0 [5]

<sup>a</sup> Opt. Reinheit 89%. <sup>b</sup> Katalysator: "RhCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O", wozu mindestens 2 Äquivalente Et<sub>3</sub>N als Base zugegeben werden mussten. <sup>c</sup> Opt. Reinheit 55%. <sup>d</sup> Das Lösungsmittel enthält 1% Wasser. <sup>e</sup> Opt. Reinheit 95%. <sup>f</sup> DIOP = 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-butan [6]. <sup>g</sup> Versuch mit 2-Butanon.

### Beschreibung der Versuche

110 mg  $[\text{Rh}(1,5\text{-Hexadien})\text{Cl}]_2$  (0.5 mg Atom Rh) und 214 mg (1 mMol) (S)(-)-P(CH<sub>2</sub>Ph)MePh wurden in 2 ml Benzol 10 min lang mit katalytisch (über Kupferoxyd) gereinigtem Wasserstoff behandelt. Die so erhaltene Lösung des Katalysators wurde in einem Reaktionsgefäß, welches mit einer Gasbürette verbunden war, mit 12 g (0.1 g Mol) Acetophenon in 10 ml Methanol vereinigt und die Reaktion durch Messen des verbrauchten Wasserstoffes verfolgt. Nach Abbrechen der Hydrierung wurde das Reaktionsgemisch durch Destillation in die einzelnen Komponenten zerlegt und das Drehvermögen des Alkohols mit Hilfe eines Spektral-Polarimeters des Typs Schmidt-Haensch LLM (Küvette 10 cm) bestimmt.

### Literatur

- 1 I. Wender, H. Greenfield und M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 2656; C. Bressan und R. Groggi, Chim. Ind. Milano, 50 (1968) 1194; L. Markö, B. Heil und S. Vastag, Adv. Chem. Ser., 132 (1974) 27.
- 2 R.R. Schrock und J.A. Osborn, Chem. Commun., (1970) 567.
- 3 P. Bonvicini, A. Levi, G. Modena und G. Scorrano, Chem. Commun., (1972) 1188; M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, H. Iwane und Y. Takegami, Chem. Lett., (1973) 239; A. Levi, G. Modena und G. Scorrano, Chem. Commun., (1975) 6.
- 4 E.L. Eliel, J. Amer. Chem. Soc., 71 (1949) 3970.
- 5 J. Kenyon, H. Phillips und V.P. Pittman, J. Chem. Soc., (1935) 1072.
- 6 H.B. Kagan und T.P. Dang, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 6420.