

Asymmetrische Katalysen

XXXV *. Neue optisch aktive, einzähnige Phosphine aus α -Pinen und Mannit. Rhodium-Komplexe und enantioselektive Katalysen

Henri Brunner* und Helmut Leyerer

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
D-8400 Regensburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. April 1987)

Abstract

(+)- α -Pinene and D-mannit are converted into the new monodendate phosphines (–)-3-diphenylphosphinomethylpinane (**3**) and (+)-2,3-*O*-isopropylidenglycerol-1-diphenylphosphine (Glyphos) (**5**). In the reaction with CuCl, the oily ligand **5** is transformed into the solid complex Cu(Glyphos)₃Cl (**6**). The new ligands **3** and **5** react with [Rh(cod)Cl]₂ with formation of neutral complexes of the type Rh(cod)(L)Cl (**7** and **8**). The isolated complexes (**7** and **8**) as well as the in situ systems composed of [Rh(cod)Cl]₂ and the ligands **3**, **5**, or complex **6** are used as enantioselective catalysts. In the hydrogenation of (*Z*)- α -*N*-acetamidocinnamic acid up to 34.4% ee and in the hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane up to 15.8% ee can be obtained.

Zusammenfassung

(+)- α -Pinen und D-Mannit werden in die neuen einzähnigen Phosphine (–)-3-Diphenylphosphinomethylpinan (**3**) und (+)-2,3-*O*-Isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphin (Glyphos) (**5**) umgewandelt. In der Reaktion mit CuCl wird der ölige Ligand **5** zum festen Komplex Cu(Glyphos)₃Cl (**6**) umgesetzt. Die neuen Liganden **3** und **5** reagieren mit [Rh(cod)Cl]₂ unter Bildung der neutralen Komplexe vom Typ Rh(cod)(L)Cl (**7** und **8**). Die isolierten Komplexe **7** und **8** sowie die In-situ-Systeme, bestehend aus [Rh(cod)Cl]₂ und den Liganden **3**, **5** oder Komplex **6**, werden als enantioselektive Katalysatoren eingesetzt. In der Hydrierung von (*Z*)- α -Acetaminosäure werden bis zu 34.4% ee und in der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan bis zu 15.8% ee erreicht.

* XXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

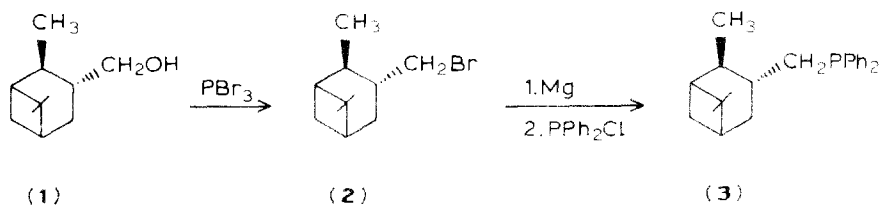
Zur Aufklärung der Stereochemie von Reaktionen an Komplexen und zur Herstellung enantioselektiver Katalysatoren besteht nach wie vor Bedarf an einfachen, leicht zugänglichen, optisch aktiven, einzähnigen Phosphinen. Da die Synthese von Phosphinen mit chiralem Phosphoratom (Horner-Phosphine) langwierig ist [2], empfiehlt sich die Verwendung chiraler Substituenten am Phosphor. Dabei sind Substituenten, die über Kohlenstoff an den Phosphor gebunden sind, besonders vorteilhaft. Tertiäre Phosphine mit ausschliesslich P-C-Bindungen sind nämlich inert, im Vergleich zu den an den P-N- und P-O-Bindungen leicht spaltbaren Verbindungen, deren chirale Substituenten über N- oder O-Atome an den Phosphor gebunden sind.

Von den vielen im natural pool zur Verfügung stehenden optisch aktiven Ausgangsstoffen sind auch Terpene und Kohlenhydrate schon wiederholt zur Herstellung optisch aktiver Phosphine eingesetzt worden. Eine Zusammenfassung dieser Synthesen findet sich in den Refs. 3 und 4. Im folgenden wird gezeigt, wie aus den in grossen Mengen verfügbaren optisch aktiven Stoffen (+)- α -Pinen und D-Mannit die einzähnigen, optisch aktiven Phosphine (-)-3-Diphenylphosphinomethylpinan und (+)-2,3-O-Isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphin (Glyphos) hergestellt werden können. Mit den neuen Liganden werden Rhodiumkomplexe vom Typ $\text{Rh}(\text{cod})(\text{L})\text{Cl}$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) synthetisiert. Die isolierten Komplexe und die In-situ-Systeme aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und den neuen Phosphinen werden als enantioselektive Katalysatoren bei der Hydrierung von (Z)- α -N-Acetaminosäure und bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt [5].

(-)-3-Diphenylphosphinomethylpinan (3)

Die Hydroformylierung von (+)- α -Pinen mit Rhodiumkatalysatoren führt zu (-)-3-Formylpinan [6], dessen Enantiomerenreinheit dem des verwendeten α -Pinsens (70–85%) entspricht. Durch säurekatalysierte Trimerisierung, gefolgt von Umkristallisation aus Essigester, wird optisch reines (-)-Tripinyltrioxan erhalten, das beim Erhitzen mit Säuren zu optisch reinem (-)-3-Formylpinan gespalten wird [7]. Die katalytische Hydrierung von (-)-3-Formylpinan mit Raney-Nickel zu (-)-3-Hydroxymethylpinan (1) verläuft ohne Racemisierung [7].

(-)-3-Hydroxymethylpinan (1) wird mit PBr_3 in Pyridin in (-)-3-Brommethylpinan (2) überführt. Bei Umsetzung des Grignards aus (-)-3-Brommethylpinan (2) und Magnesium mit Chlordiphenylphosphin entsteht das neue einzähnige Phosphin (-)-3-Diphenylphosphinomethylpinan (3), das in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

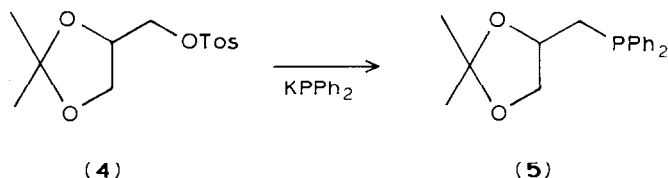


3 lässt sich durch Chromatographie mit Kieselgel/Toluol reinigen und bildet ein farbloses, leicht viskoses Öl [5].

(+)-2,3-O-Isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphin (5)

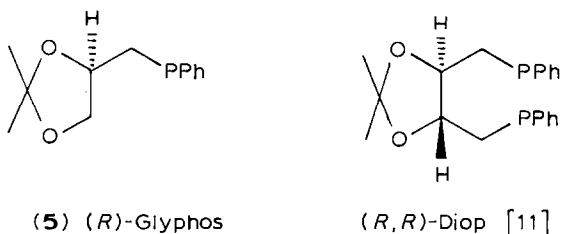
D-(+)-Mannit wird durch Kondensation mit Aceton in 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-D-mannit überführt [8]. Diese Verbindung wird einer Glykolspaltung mit Periodsäure unterworfen. Der sich dabei bildende 2,3-O-Isopropylidenglycerinaldehyd wird mit Natriumborhydrid zu (-)-1,2-O-Isopropylidenglycerin reduziert, dessen Überführung in (-)-2,3-O-Isopropylidenglycerin-1-tosylat (**4**) beschrieben ist [8–10].

Die Umsetzung des Tosylats **4** mit Kaliumdiphenylphosphid-bis(dioxanat) ergibt



das neue einzählige Phosphin (*R*)-(+)-2,3-O-Isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphin (**5**), abgekürzt Glyphos, als farbloses, leicht viskoses Öl, das durch Chromatographie an SiO₂ mit Toluol/Ether gereinigt werden kann.

Glyphos ist aufgrund seiner Struktur ein ¹H-NMR-„freundlicher“ Ligand. Eine detaillierte Zuordnung der im Experimentellen Teil angegebenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten findet sich in Ref. 5. Glyphos **5** ist das dem zweizähligen Phosphin Diop [11] analoge einzählige Phosphin. Wie im Falle



von Diop stehen nach Abspaltung der Isopropyliden-Schutzgruppe zwei funktionelle Gruppen für weitere Modifizierungen des Moleküls zur Verfügung.

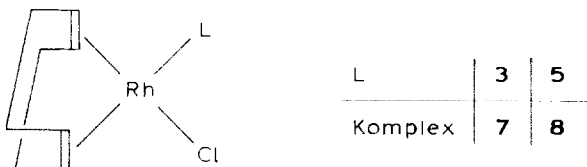
Der Kupfer(I)-chlorid/Glyphos-Komplex (6)

Nach Townsend können Phosphine über ihre Komplexe mit Kupfer(I)-chlorid gereinigt werden [12]. Die Additionsverbindungen fallen aus Alkohol aus, können durch Umkristallisation gereinigt werden und ergeben bei der Zersetzung mit NH₃ die reinen Phosphine. Das Besondere an den Kupfer(I)-chlorid/Phosphin-Komplexen ist dabei, dass sie wie freie Phosphine zur Herstellung von In-situ-Katalysatoren mit [Rh(cod)Cl]₂ geeignet sind [12,13].

Bei Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid mit Glyphos in Ethanol erhält man den festen Komplex Cu(Glyphos)₃Cl (**6**), der im Vergleich zum öligen Glyphos gut zu handhaben ist.

Rhodium-Komplexe mit den Liganden 3 und 5

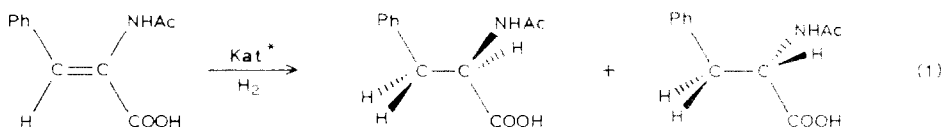
Bei Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit den neuen Phosphinliganden **3** und **5** in Benzol entstehen die Neutralkomplexe **7** und **8**, die nur einen Phosphinliganden enthalten, in guten Ausbeuten. Auch mit Phosphinüberschuss gelingt es nicht, Komplexe mit zwei Phosphinliganden darzustellen. Dies dürfte auf die Grösse der Liganden **3** und **5** zurückzuführen sein [14].



Beim Versuch, aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und Glyphos im Verhältnis 1/3 in Methylchlorid/Wasser bei Gegenwart von NH_4PF_6 einen kationischen Rh-Komplex mit zwei Glyphosliganden zu gewinnen, erhält man den gelben Neutralkomplex **9**, der aus Methylchlorid mit Ether ausgefällt werden kann. **9** enthält weder PF_6^- noch mit AgNO_3 fällbares Cl^- und wandelt sich in Chloroform langsam in **8** um. **9** hat einen Schmelzpunkt von 113–114°C und ergibt in $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ ein ^{31}P -NMR-Dublett bei $\delta +17.32$ ppm ($J(\text{Rh}-\text{P})$ 144.7 Hz). Das ^1H -NMR-Spektrum von **9** ist in Ref. 5 diskutiert.

Enantioselective Hydrierung von (Z)- α -N-Acetaminosäure

Die katalytische Hydrierung von (Z)- α -N-Acetaminosäure ergibt N-Acetylphenylalanin nach Gl. 1.



Mit dem In-situ-Katalysator aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und dem Ligand **3** werden bei vollständiger Hydrierung bis zu 11.8% ee erzielt (Tab. 1, No. 1). Der isolierte Komplex **7** liefert ähnliche Werte, wobei nur bei kleinen Rh/Substrat-Verhältnissen vollständige Hydrierung und besonders hohe optische Induktion zu erreichen ist. Ein Zusatz von NEt_3 desaktiviert den Katalysator (No. 2–7). Mit dem In-situ-System $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/5$ ergeben sich ee's bis zu 23.2%, mit dem Cu/Glyphos-Komplex **6** sogar bis zu 28.7% ee (No. 6–9). Ähnliche Ergebnisse liefert der isolierte Komplex **8** (No. 10–12), bei grossem Ligandenüberschuss findet jedoch keine Hydrierung mehr statt (No. 13). Auch bei Zusatz von NEt_3 bleibt **8** als Katalysator aktiv (No. 14–16). Die grössten optischen Induktionen mit bis zu 34.4% ee werden mit **9** erreicht (No. 17); bei Zusatz von Glyphos zu **9** wird jedoch die Hydrierung blockiert.

Enantioselective Hydrosilylierung von Acetophenon

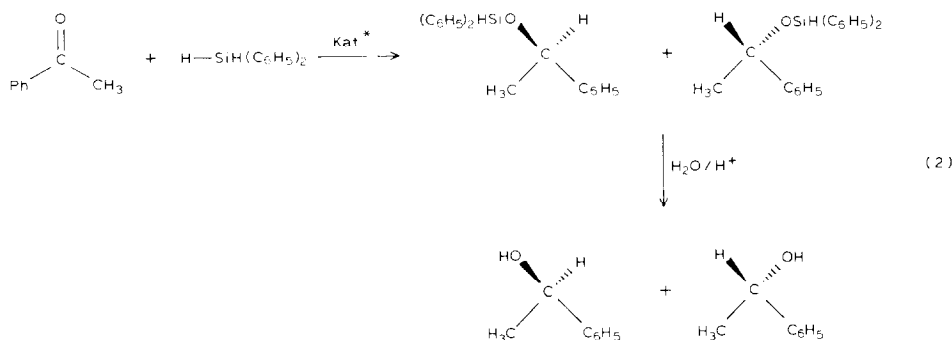
Die katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan ergibt nach Hydrolyse α -Phenylethanol (Gl. 2). Während mit dem Komplex **7** etwa 5% ee

Tabelle 1

Katalytische enantioselektive Hydrierung von 600 mg (*Z*)- α -*N*-Acetaminosimonsäure mit 1.1 bar H₂ in 10 ml CH₃OH [15,16]. [Rh(cod)Cl]₂ wird in dieser Tabelle mit (Rh) abgekürzt

No.	Katalysator	Rh/Ligand	Rh/Substrat	Reaktionszeit (h)	Anzahl Katal.	Ausbeute	
						chem. (%)	opt. (% ee)
1	(Rh)/ 3	1/1.5–1/2.3	1/10–1/53	17–21	6	100	9.5–11.8 (<i>S</i>)
2	7/3	1/1.1, 1/1.2	1/60, 1/41	22	2	100	13.8, 11.2 (<i>S</i>)
3	7	1/1	1/76–1/88	50–90	6	32–41	5.2–11.8 (<i>S</i>)
4	7^a	1/1	1/68, 1/77	72	2	31–47	–
5	7	1/1	1/17–1/30	22–65	7	75–100	15.1–20.4 (<i>S</i>)
6	(Rh)/ 5	1/1.1–1/2.4	1/28–1/56	21–46	7	100	12.2–18.9 (<i>R</i>)
7	(Rh)/ 5	1/4.9, 1/5.0	1/70, 1/89	69	2	90	23.2, 21.5 (<i>R</i>)
8	(Rh)/ 6	1/1.2–1/2.6	1/34–1/72	15–22	8	100	25.0–28.7 (<i>R</i>)
9	(Rh)/ 6	1/4.4, 1/5.0	1/36, 1/46	42	2	91, 89	14.4, 17.0 (<i>R</i>)
10	8/6	1/10, 1/11.4	1/50, 1/54	42	2	90	9.0, 10.5 (<i>R</i>)
11	8	1/1	1/36–1/136	46–94	8	40–70	12.7–24.7 (<i>R</i>)
12	8/5	1/1.7–1/3.8	1/48–1/68	47–69	3	100	16.3–27.1 (<i>R</i>)
13	8/5	1/5.3–1/15.8	1/52–1/130	22–69	3	0	–
14	8^a	1/1	1/56, 1/66	22	2	100	13.1, 11.0 (<i>R</i>)
15	8^a	1/1	1/128, 1/167	20	2	53, 51	6.0, 4.5 (<i>R</i>)
16	8^a	1/4.6	1/111	47	1	100	11.8 (<i>R</i>)
17	9	1/1	1/560–1/590	22–23	10	100	30.3–34.4 (<i>R</i>)

^a Zusatz von 2 ml NEt₃.



erreicht werden (Tab. 2, No, 1), zeigen sich bei der In-situ-Katalyse deutliche Unterschiede. Niedrige Rh/Ligand-Verhältnisse führen zu ee's um 1%, hohe Rh/Ligand-Verhältnisse zu 10–16% ee (No. 2–3). Bei den Glyphos-haltigen Katalysatoren erweisen sich die In-situ-Systeme [Rh(cod)Cl]₂/5 und [Rh(cod)Cl]₂/6 als wesentlich selektiver als der isolierte Komplex **8** (No. 4–6). **9** erbringt optische Induktionen von etwa 1.5% ee (No. 7), die bei Zusatz von Glyphos auf 0 abfallen.

Experimenteller Teil

Darstellung von (–)-3-Brommethylpinan

52.80 g (0.31 Mol) (–)-3-Hydroxymethylpinan [6,7] und 10.90 g (0.14 Mol) trockenes Pyridin werden in 200 ml Pentan unter kräftigem Rühren bei 0°C

Tabelle 2

Katalytische enantioselektive Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel, 0 → 20 °C [17,18]. [Rh(cod)Cl]₂ wird in dieser Tabelle mit (Rh) abgekürzt

No.	Katalysator	Rh/Ligand	Rh/Substrat	Reaktionszeit (h)	Anzahl Katal.	Ausbeute	
						chem. (%)	opt. (% ee)
1	7	1/1	1/167-1/850	45-120	9	81-98	5.2-6.6 (<i>S</i>)
2	(Rh)/ 3	1/2.3-1/2.5	1/395-1/570	120	4	67-78	0.4-1.1 (<i>R</i>)
3	(Rh)/ 3	1/9.6-1/11	1/525-1/554	120	4	98	10.3-15.8 (<i>R</i>)
4	(Rh)/ 5	1/2.1-1/11.2	1/487-1/753	96-120	8	84-94	6.0-7.0 (<i>S</i>)
5	8	1/1	1/474-1/1406	66-140	7	70-84	0.6-1.4 (<i>S</i>)
6	(Rh)/ 6	1/2.6-1/15	1/174-1/1425	115-120	8	89-97	3.5-5.4 (<i>S</i>)
7	9	1/1	"	92-115	6	95-98	1.3-1.7 (<i>S</i>)

^a 12.2-20.2 mg **9**.

tropfenweise mit 31.37 g (0.12 Mol) Phosphortribromid versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach Zugabe des Phosphortribromids lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und kocht 2 h am Rückfluss. Dann destilliert man im Ölpumpenvakuum die flüchtigen Bestandteile ab. Das Rohprodukt wird mit 5%iger NaOH, 10%iger H₂SO₄, konz. H₂SO₄ und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über CaCl₂ und dem Abdestillieren des Pentans wird bei vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Das reine (-)-3-Brommethylpinan ist eine farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute 24.2 g (32%). Sdp. 95-97 °C/2 Torr. Optische Drehung [α]_D -39.5° (neat). ¹H-NMR (250 MHz, i-TMS, CDCl₃): δ 1.00 (s, 3H), 1.09 (d, *J* 7.0 Hz, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.61-2.34 (m, 8H), 3.30-3.56 (2 "q", 2H).

Darstellung von (-)-3-Diphenylphosphinomethylpinan

3.03 g (0.12 Mol) Magnesium in 150 ml Ether werden mit 0.5 ml Ethylbromid versetzt. Nach Anspringen der Reaktion werden 18.6 g (0.08 Mol) (-)-3-Brommethylpinan so zugetropft, dass der Ether am Sieden gehalten wird. Nach 1 h Kochen am Rückfluss wird die Grignard-Lösung innerhalb 1 h bei 0 °C zu 14.45 g (0.07 Mol) Chlordiphenylphosphin in 150 ml Ether getropft. Anschliessend wird 1 h am Rückfluss gekocht. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels bleiben 19.2 g eines gelblichen, viskosen Öls, das in wenig Toluol aufgenommen und mit 500 ml Toluol über SiO₂ (10 × 2.5 cm) filtriert wird. Nach Abziehen des Toluols erhält man (-)-3-Diphenylphosphinomethylpinan als farbloses, viskoses Öl. Ausbeute 15.4 g (66%). Optische Drehung [α]_D -79° (*c* 1, Benzol). Gef.: C, 82.39; H, 8.49. C₂₃H₂₉P ber.: C, 82.11; H, 8.69%; Mol.-Gew. 336.46. ¹H-NMR (250 MHz, i-TMS, CDCl₃): δ 0.87 (s, 3H), 0.94 (d, *J* 7.0 Hz, 3H), 1.17 (m, 3H), 1.33-2.41 (m, 3H), 7.26-7.37 (m, 6H), 7.37-7.51 (m, 4H). ³¹P-NMR (Benzol): δ -20.55 ppm (s).

Darstellung von (R)-(+)-2,3-O-Isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphin (Glyphos)

Zur Suspension von 40.4 g (0.1 Mol) Kaliumdiphenylphosphid-bis(dioxanat) in 200 ml 1,4-Dioxan tropft man 28.0 g (0.1 Mol) (-)-2,3-O-Isopropylidenglycerin-1-tosylat [8-10] in 300 ml Toluol und lässt 20 h bei Raumtemperatur rühren, wobei sich die anfangs orange Lösung allmählich beige färbt. Vom ausgefallenen Niederschlag wird abfiltriert und mit Toluol nachgespült. Nach Abziehen des

Lösungsmittels erhält man ein gelbliches Öl, das in Toluol aufgenommen und über SiO_2 (10×2.5 cm) mit 300 ml Ether/Toluol chromatographiert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses, leicht viskoses Öl. Ausbeute 16.31 g (55%). Optische Drehung $[\alpha]_{\text{D}} + 11.4^\circ$ (c 1, Benzol). Gef.: C, 72.21; H, 7.08; Mol.-Gew. 300 (FD-MS, Benzol). $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 71.99; H, 7.05%, Mol.-Gew. 300.34. $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (250 MHz, i -TMS, C_6D_6): δ 1.25 (d, J 0.5 Hz, 3H), 1.40 (d, J 0.5 Hz, 3H), 2.30 (d/d, 1H), 2.33 (d/d, 1H), 3.69 (d/d, 1H), 3.71 (d/d, 1H), 4.17 (quint, 1H), 7.00–7.11 (m, 6H), 7.34–7.44 (m, 4H). ^{31}P -NMR (CHCl_3): δ -22.36 (s).

Darstellung von Tris-[(R)-(+)-2,3-O-isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphin]-kupfer(I)-chlorid

73 mg (0.74 mMol) Kupfer(I)-chlorid und 670 mg (2.23 mMol) (+)-Glyphos in 80 ml absolutem Ethanol werden bei 45°C 30 Min gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Pentan gewaschen. Zur Entfernung von nicht umgesetztem Kupfer(I)-chlorid löst man den Niederschlag in 10 ml Benzol und filtriert. Nach dem Abziehen des Benzols wird mehrmals mit Pentan gewaschen. Man erhält den Kupfer-Glyphos-Komplex als weisses Pulver. Ausbeute 360 mg (49%). Fp. 143 – 144°C . Optische Drehung $[\alpha]_{\text{D}} - 36.3^\circ$ (c 2, Benzol). Gef.: C, 64.73; H, 6.37; Cu, 6.67. $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{ClCuO}_6\text{P}_3$ ber.: C, 64.86; H, 6.35; Cu, 6.35%; Mol.-Gew. 1000.02. ^1H -NMR (250 MHz, i -TMS, C_6D_6): δ 1.24 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 2.58–2.78 (m, 2H), 3.10–3.16 (d/d 1H), 3.49–3.54 (d/d, 1H), 4.62–4.69 (m, 1H), 6.86–7.05 (m, 6H), 7.32–7.39 (t, 2H), 7.45–7.52 (t, 2H).

Darstellung von Rh-Komplexen des Typs Rh(cod)(L)Cl

1 mMol $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) und 2.2 mMol Phosphin L werden in 15 ml Benzol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Benzols nimmt man den öligen Rückstand in 3 ml Toluol auf und chromatographiert an SiO_2 (30×2.5 cm). Zuerst wird mit 250 ml Petrolether überschüssiges Phosphin L entfernt, bevor mit Toluol/Ether 10/1 der gewünschte Neutralkomplex als gelbe Zone eluiert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man die Komplexe als gelbe Pulver.

1,5-Cyclooctadien-[(-)-3-diphenylphosphinomethylpinan]-rhodium(I)-chlorid.

Ausbeute 650 mg (85%), Fp. 113 – 114°C (Zers.). Optische Drehung $[\alpha]_{\text{D}} - 54.2^\circ$ (c 1, CH_2Cl_2). Gef.: C, 63.13; H, 7.17; Mol.-Gew., 582 (MS). $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{ClPRh}$ ber.: C, 63.87; H, 7.01%; Mol.-Gew. 583.0. ^1H -NMR (250 MHz, i -TMS, C_6D_6): δ 1.11 (s, 3H), 1.11 (d, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.57 (m, 4H), 2.12–2.18 (m, 4H), 3.08–3.28 (m, 2H), 5.83 (s, 2H), 7.00–7.11 (m, 6H), 7.66 (t, 2H), 7.83 (t, 2H). ^{31}P -NMR (Benzol): δ +22.50 (d, $^1J(\text{Rh}-\text{P})$ 146.9 Hz).

1,5-Cyclooctadien-[(R)-2,3-O-isopropylidenglycerin-1-diphenylphosphin]rhodium(I)-chlorid. Ausbeute 840 mg (89%). Fp. 125 – 126.5°C (Zers.). Optische Drehung $[\alpha]_{\text{D}} - 75.5^\circ$ (c 1, Benzol). Gef.: C, 56.78; H, 6.19; Mol.-Gew. 546 (FD-MS, Benzol). $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{ClPRh}$ ber.: C, 57.10; H, 6.08%; Mol.-Gew. 546.88. ^1H -NMR (250 MHz, i -TMS, C_6D_6): δ 1.44 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.61–1.77 (m, 4H), 2.06–2.21 (m, 4H), 2.39–2.52 (m, 1H), 2.80–2.91 (m, 1H), 3.14–3.23 (m, 2H), 3.49–3.55 (d/d, 1H), 4.14–4.19 (d/d, 1H), 5.46–5.59 (m, 1H), 5.80 (m, 1H), 6.98–7.13 (m, 6 H), 7.66–7.92 (m, 4H). ^{31}P -NMR (Benzol): δ +28.71 (d, $^1J(\text{Rh}-\text{P})$ 151.8 Hz).

Hydrierung und Hydrosilylierung

Die Durchführung und Aufarbeitung der enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)- α -*N*-Acetaminosäure ist in den Refs. 15 und 16, die enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan in den Refs. 17 und 18 beschrieben.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner und H. Leyerer, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 96 (1987) 353.
- 2 D. Valentine, Jr., in J.D. Morrison und J.W. Scott (Hrsg.), *Asymmetric Synthesis*, Vol. 4, Academic Press, Orlando, 1984, S. 263.
- 3 H.B. Kagan, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 333 (1980) 1.
- 4 H.B. Kagan, in J.D. Morrison, *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, 1985, S. 1.
- 5 H. Leyerer, Dissertation, Universität Regensburg 1986.
- 6 W. Himmele und H. Siegel, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 907.
- 7 W. Himmele und H. Siegel, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 911.
- 8 U. Schmidt, J. Talbiersky, F. Bartkowiak und J. Wild, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 198.
- 9 J.J. Baldwin, A.W. Raab, K. Menster, B.H. Arison und D.E. McClure, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 4876.
- 10 G. Hirth und W. Walther, *Helv. Chim. Acta.* 68 (1985) 1863.
- 11 H.B. Kagan und T.P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 12 J.M. Townsend, J.F. Blount, R.C. Sun, S. Zawoiski und D. Valentine, Jr., *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2995.
- 13 J. Bakos, I. Tóth und B. Heil, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 4965.
- 14 J.D. Morrison, W.F. Masler und N.K. Neunburg, *Adv. Catal.*, 25 (1976) 81.
- 15 H. Brunner und W. Pieronczyk, *J. Chem. Res. (S)*, (1980) 76; *(M)* (1980) 1275.
- 16 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.
- 17 H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 769.
- 18 H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.