

## Asymmetrische katalytische Hydrierung von Acylamino-acrylsäureethylester und (*Z*)-Acylamino-zimtsäuremethylester mit Rhodium-(Diop-Derivat)-Komplexen als Katalysatoren. Einfluß der Einführung zweier Bisarylphosphino-Gruppen mit unterschiedlichen Elektronendichten an den Phosphoratomen auf die optische Induktion. II \*

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 28. September 1988)

### Abstract

(*R,R*)-Diop was modified by the introduction of two bis-arylphosphino groups [(4-*X*-phenyl)<sub>2</sub>P- and (4-*Y*-phenyl)<sub>2</sub>P-; *X*, *Y* different substituents] of different charge densities on the phosphorus atoms, so that unsymmetrically substituted diop derivatives were formed. The effects of the substituents and the loss of the two-fold rotation axis were examined on the basis of the hydrogenation of ethyl  $\alpha$ -acylamino-acrylate (AAEE) and (*Z*)-methyl  $\alpha$ -acylamino-cinnamate (AZME) with [Rh(unsymmetrical substituted diop-derivate)(COD)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (*ns-Rh*) as the catalytic precursor with the least steric influence by the substituents. We reported recently the results of the hydrogenation of the same substrates but with [Rh(symmetrical substituted diop-derivative)(COD)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (*s-Rh*) as the catalytic precursor. The electronic and steric effects of the substituents we had found by the hydrogenation experiments with the *s-Rh* (1) affected the optical yields with the *ns-Rh* nearly additively. This means that the optical yield obtained with an *ns-Rh* was fairly consistent with the value calculated by averaging the optical yields of the corresponding *s-Rh*. Surprisingly the electronic and in special cases the steric features of the substituents are sufficient to explain the results. The loss of the two-fold rotation had no significant effect. The effects of solvation were not examined.

### Zusammenfassung

(*R,R*)-Diop wurde durch Einführen von zwei Bis-arylphosphino-Gruppen [(4-*X*-phenyl)<sub>2</sub>P- und (4-*Y*-phenyl)<sub>2</sub>P-; *X*, *Y* verschiedene Substituenten] unterschied-

\* Für I. Mitteilung siehe Lit. 1.

licher Elektronendichten an den Phosphoratomen modifiziert, so daß nicht-symmetrisch substituierte Diop-Derivate entstanden. Die Wirkung der Substituenten und diejenige der Aufhebung der zweizähligen Drehachse im Diop-System auf die optische Induktion wurden unter dem Gesichtspunkt möglichst geringer sterischer Einflüsse der Substituenten anhand der Hydrierung von  $\alpha$ -Acylamino acrylsäureethylester (AAEE) und (*Z*)- $\alpha$ -Acylamino-zimtsäuremethylester (AZME) mittels [Rh(nicht-symmetrisch substituiertes Diop-Derivat) (COD)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (wird im folgenden mit *ns-Rh* bezeichnet) als Katalysatorvorstufe untersucht. Früher ist bereits über die Ergebnisse der Hydrierungen derselben Substrate aber mit [Rh(symmetrisch substituiertes Diop-Derivat) (COD)]<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (im folgenden kurz mit *s-Rh* bezeichnet) berichtet worden. Die bereits mit den *s-Rh* gefundenen elektronischen und sterischen Einflüsse der Substituenten bestimmten auch bei den *ns-Rh* die optischen Ausbeuten. Die Einflüsse der Substituenten verhielten sich näherungsweise additiv. Dies bedeutet, daß die mit einem *ns-Rh* erzielte optische Ausbeute ziemlich gut mit dem gemittelten Wert aus den mit den entsprechenden *s-Rh* erzielten optischen Ausbeuten übereinstimmte. Überraschenderweise lassen sich die Hydrierergebnisse mit den *ns-Rh* allein mit den elektronischen Eigenschaften und unter bestimmten Umständen mit dem Raumanspruch der Substituenten erklären. Die Aufhebung der zweizähligen Drehachse war praktisch ohne Bedeutung. Solvationseinflüsse wurden nicht untersucht.

---

Die asymmetrische katalytische Hydrierung von *N*-acylierten Dehydroaminosäuren ist mittels verschiedener chiraler Chelatliganden intensiv studiert worden. Diop wurde in der Hauptsache zur Untersuchung sterischer Einflüsse auf die optische Induktion besonders vielfältig modifiziert (siehe Ref. in [1]). Uns interessierten gerade nicht-sterische Einflüsse. Wir modifizierten dazu Diop auf zwei verschiedene Arten:

- (a) Einführung von Substituenten in die Bis-arylphosphino-Gruppen in *para*-Position zum Phosphor, so daß symmetrisch substituierte Diop-Derivate **1** entstanden.
- (b) Einführung von zwei in *para*-Position zum Phosphor unterschiedlich substituierten Bis-aryl-phosphino-Gruppen, so daß nicht-symmetrisch substituierte Diop-Derivate **3** entstanden.

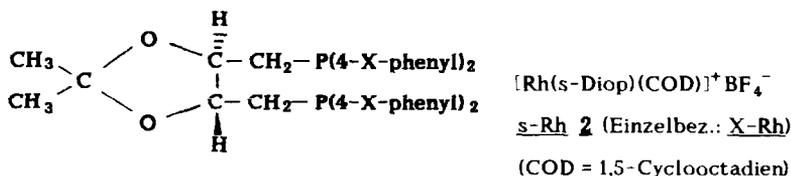
Um sterische Einflüsse möglichst gering zu halten, wurden die Substituenten nur in *para*-Position zum Phosphor eingeführt. Die Synthese der *s*-Diop **1** und der entsprechenden Rhodium-Komplexe *s-Rh* **2** und die mit diesen Komplexen erzielten Ergebnisse der Hydrierung von AAEE und AZME wurden in Teil 1 vorgestellt [1].

Analog zu den *s*-Diop **1** wurden die Substituenten nach ihrem elektronenschiebenden Charakter ausgesucht. Die Trimethylsilyl-Gruppe wurde auch hier als Indikator für das Vorliegen anderer Parameter als der elektronischen Wirkung der Substituenten eingeführt (siehe dazu die Ausführungen in Teil 1 [1]). Nachdem der Trimethylsilyl-Gruppe zumindest bei der Hydrierung von AZME mit dem entsprechenden *s-Rh* eine Sonderstellung zugeschrieben werden mußte, die auf den großen Raumanspruch dieser Gruppe zurückgeführt werden konnte, bot sich hier die Möglichkeit das Verhalten dieser Gruppe an mehreren verschiedenen substituierten Diop-Derivaten zu studieren (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1

Synthetisierte monosubstituierte Diop-Derivate **5** und deren Bezeichnungen

Substituent X	Bezeichnung
H	H/(Cl)-Diop
methyl	Me/(Cl)-Diop
methoxy	MeO/(Cl)-Diop

s-Diop 1 (Einzelbez.: X-Diop)

(X = Substituenten analog zu Tab. 2)

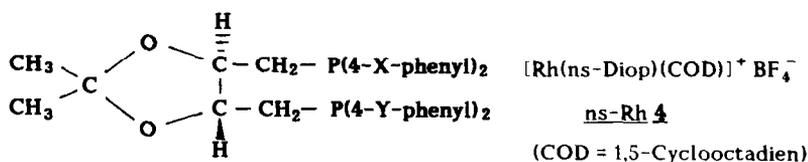
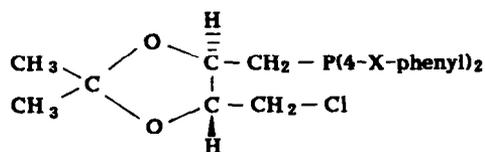
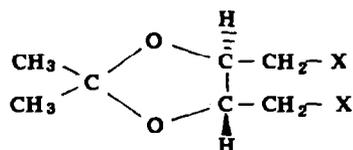
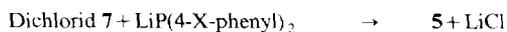
ns-Diop 3 (X, Y = siehe Substituentenkombinationen in Tab. 2)ms-Diop 5 (X = Substituenten nach Tab. 1)X = Tosyloxy (Ditosylat 6), Cl (Dichlorid 7)

Tabelle 2

Synthetisierte und für die Hydrierungen eingesetzten Diop-Derivate **3** und Rhodium-Komplexe **4** mit deren Bezeichnungen

Substituent X/Substituent Y	Bezeichnung <b>3</b>	Bezeichnung <b>4</b>
H/methyl	H/Me-Diop	H/Me-Rh
H/methoxy	H/MeO-Diop	H/MeO-Rh
H/N,N-dimethylamino	H/MeN-Diop	H/MeN-Rh
methyl/methoxy	Me/MeO-Diop	Me/MeO-Rh
H/trimethylsilyl	H/MeSi-Diop	H/MeSi-Rh
methyl/trimethylsilyl	Me/MeSi-Diop	Me/MeSi-Rh
methoxy/trimethylsilyl	MeO/MeSi-Diop	MeO/MeSi-Rh

Alle für die Hydrierungen eingesetzten *ns-Diop* wurden über das Dichlorid **7** und nicht dem sonst üblichen Ditosylat **6** mittels Lithium-bis-arylphosphiden synthetisiert (siehe Schema 1). Mit Chlorid als Abgangsgruppe konnten höhere Ausbeuten an monosubstituierten Diop-Derivaten *ms-Diop* **5** (siehe Tabelle 1) und den *ns-Diop* (siehe Tabelle 2) erhalten werden. Außerdem fielen die Produkte reiner an. Die Produkte wurden grundsätzlich als Öle erhalten (*MeO/MeSi-Diop* erstarrte in gereinigtem Zustand nach einigen Tagen Stehen bei Raumtemperatur), die mittels Säulenchromatographie (SC) bis auf die Ausnahme von *H/MeN-Diop* befriedigend gereinigt werden konnten. Als stationäre Phase diente Kieselgel mit unterschiedlichem Wassergehalt und Dichlormethan als Laufmittel oder Kieselgel mit einem Gemisch aus Dichlormethan und wenigen Prozent Methanol als Laufmittel. Die Reinigung von *H/MeN-Diop* war problematisch; es konnte nur wenig befriedigend mittels SC gereinigt werden. Mit dem eingesetzten Material gelang aber die Reindarstellung von *H/MeN-Rh*.



Schema 1. Synthese der nicht-symmetrisch substituierten Diop-Derivate **3** und der entsprechenden Rhodium-Komplexe **4** (X, Y = Substituenten nach Tabelle 1 und 2)

### Cirkulardichroismus (CD)

Die CD-Spektren von *H/Me-Rh* und *H/MeSi-Rh* sind in Fig. 1 abgebildet. Das *H/Me-Rh*-Spektrum steht dabei stellvertretend für diejenigen von *H/MeO*- und *Me/MeO-Rh* (A-Spektren) und das *H/MeSi-Rh*-Spektrum für diejenigen, die die Trimethylsilyl-Gruppe als Substituent enthalten (B-Spektren). Innerhalb der Spektren-Gruppen sind sich die Spektren bis auf gewisse Intensitätsunterschiede der

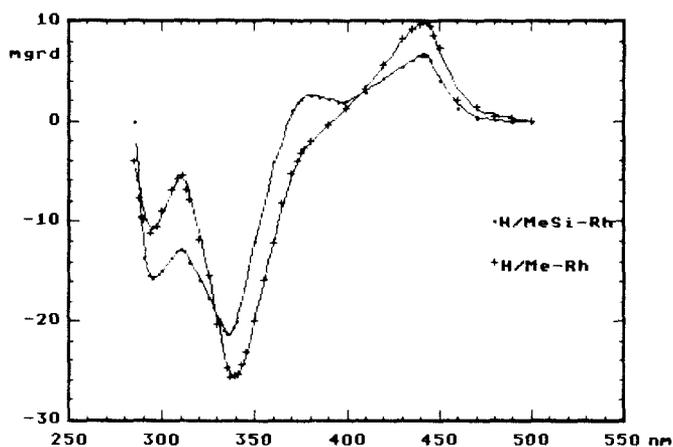


Fig. 1. CD-Spektren der Rhodium-Komplexe *H/Me-Rh* und *H/MeSi-Rh* in Methanol bei 23°C ( $c = 6.8 \times 10^{-4}$  mol/l).

CD-Banden sehr ähnlich. Gegenüber den A-Spektren zeigten die B-Spektren analog zu den Spektren der *s-Rh* (siehe Teil 1 [1]; Gegenüberstellung von *MeSi-Rh* und den restlichen *s-Rh*) folgenden Unterschiede:

1. Die Intensität der Bande bei 440 nm war deutlich geringer. Die Unterschiede waren aber hier geringer als bei den *s-Rh*.
2. Bei 375 nm trat eine zusätzliche Bande auf. Die Intensität hing deutlich vom 2. Substituenten ab (höchste Intensität bei *H/MeSi-Rh*, geringste Intensität bei *MeO/MeSi-Rh*).

Die bei den *s-Rh* beobachtete Verschiebung der Bande bei 340 nm für *MeSi-Rh* (siehe Teil 1 [1]) war innerhalb der *ns-Rh*-Spektren nicht in ausgeprägter Form zu erkennen.

Das CD-Spektrum von *H/MeN-Rh* zeigte durch die ähnlich geringe Intensität der CD-Bande bei 440 nm ein Charakteristikum, welches bei den *s-Rh* nur von der Trimethylsilyl-Gruppe verursacht wurde. Die Dimethylamino-Gruppe verursachte aber weder im symmetrisch noch im nicht-symmetrisch substituierten Diop-Derivat-Komplex (*MeN-Rh H/MeN-Rh*) eine CD-Bande bei 375 nm.

### Protonenkernresonanz (PNMR)

Bei allen *ns-Rh* wurden die Substituentprotonen in Form zweier Singulets registriert. Die Isopropylprotonen dagegen traten nur bei *H/MeSi*-, *Me/MeSi*-, *MeO/MeSi*- und *H/MeN-Rh* als zwei Singulets auf; bei allen anderen Komplexen wurde nur ein Singulett registriert.

Die Trimethylsilyl-Gruppe (nicht aber die Dimethylamino-Gruppe) hatte bereits innerhalb der *s-Rh* zu einer Besonderheit, nämlich dem Ausbleiben der Aufspaltung der Substituentprotonen, geführt (siehe [1]).

Aus den Ergebnissen der CD- und PNMR- Spektroskopie kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Trimethylsilyl-Gruppe verursacht offensichtlich auch bei den *ns-Rh* besondere konformative Verhältnisse.
2. Vergleicht man die CD-Spektren der *s-Rh* (siehe Teil 1 [1]) mit denjenigen der *ns-Rh*, dann läßt sich daraus ableiten, daß sich die Einflüsse der Trimethylsilyl-Gruppe auf die CD-Spektren mit denjenigen der anderen Substituent-Gruppen überlagern.
3. Aus dem Vergleich der CD- und PNMR- Spektren der *s-Rh* und *ns-Rh* läßt sich eine Zwischenstellung der Dimethylamino-Gruppe ableiten. Diese Gruppe zeigte einerseits Charaktere der Trimethylsilyl-Gruppe (geringe Intensität der CD-Bande bei 440 nm und Aufspaltung der Isopropylprotonen bei *H/MeN-Rh*), andererseits aber Charaktere der restlichen Substituenten in den CD- und PNMR-Spektren (Aufspaltung der Substituentprotonen bei *MeN-Rh* (siehe Teil 1 [1]), keine CD-Bande bei 375 nm).

### Hydrierungen

Die Ergebnisse der Hydrierungen von AAEE und AZME in Methanol sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In den Klammern stehen die aus den *s-Rh* gemittelten Enantiomerenüberschüsse ( $E\ddot{U}$ ) ( $\%ee (X/Y-Rh) = \%ee (X-Rh)/2 + \%ee (Y-Rh)/2$ ). Man erkennt, daß die  $E\ddot{U}$  ziemlich gut mit den Mittelwerten überein-

Tabelle 3

Aus 3 Messungen gemittelte Enantiomerenüberschüsse in %ee der Hydrierung von AAEE und AZME mit **4** als Katalysatoren in Methanol bei 28°C unter Atmosphärendruck. In den Klammern stehen die aus den %ee der *s-Rh* berechneten Werte (Werte für die *s-Rh* aus [1])<sup>a</sup>

Komplex	AAEE	AZME
H/Me-Rh	67.4 (67.4)	65.8 (65.4)
H/MeO-Rh	65.2 (64.2)	63.4 (62.8)
Me/MeO-Rh	61.8 (61.6)	61.1 (60.5)
H/MeN-Rh	59.3 (55.8)	56.8 (55.3)
H/MeSi-Rh	68.6 (70.5)	70.1 (71.2)
Me/MeSi-Rh	66.8 (68.0)	67.6 (68.9)
MeO/MeSi-Rh	64.5 (64.7)	65.7 (66.3)

<sup>a</sup> Alle Produkte mit (*R*)-Enantiomerem im Überschuß; Substrat/Katalysator ca. 1/200. Die Enantiomerenüberschüsse wurden polarimetrisch bestimmt und nach folgender Formel berechnet: %ee = ( $[\alpha]_{\text{gemessen}}/([\alpha]_{\text{reines(R)}}) \times 100$ ; die Drehwerte für die reinen (*R*)-Enantiomeren wurden der Literatur entnommen: (*R*)-*N*-acetyl-alaninethylester  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 82^\circ$  (*c* 3.0, Wasser) [2] (die Meßtemperatur war nicht angegeben; es wurde bei 25°C gemessen), (*S*)-*N*-acetyl-phenylalaninmethylester  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 101.5^\circ$  (*c* 1.0, Chloroform) [3]. Die Hydrierungen verliefen quantitativ.

stimmen. Ein gewisser Trend, dahingehend, daß die Trimethylsilyl-Gruppe zu niedrigeren Werten und die restlichen Substituenten zu höheren Werten führen als nach den Mittelwerten zu erwarten wäre, läßt sich erkennen.

In Fig. 2 sind die EÜ gegen die Summe der  $\sigma_p$ -Hammett-Konstanten der Substituenten [4] aufgetragen. Die EÜ bei der Hydrierung von AAEE lassen sich beachtlich gut korrelieren. Die Hydrierergebnisse mit AZME waren besonders interessant. Die EÜ von *H/MeSi-*, *Me/MeSi-* und *MeO/MeSi-Rh* führten hier zu einer eigenen Korrelation. Die Auftragung bestätigt die Schlußfolgerungen, die aus den Hydrierergebnissen mit den *s-Rh* gezogen wurden, nämlich:

1. Die Trimethylsilyl-Gruppe führte bei Hydrierung des sterisch anspruchsvolleren AZME zu höheren EÜ als nach den  $\sigma_p$ -Hammett-Konstanten zu erwarten wäre.

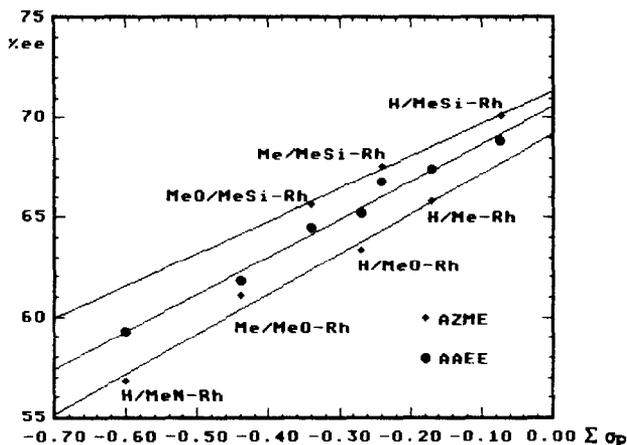


Fig. 2. Auftragung der Summe der  $\sigma_p$ -Hammett-Konstanten der Substituenten gegen die Enantiomerenüberschüsse in %ee der Hydrierung von AAEE und AZME mit **4** als Katalysatoren in Methanol bei 28°C unter Atmosphärendruck.

Der sterische Einfluß dieser Gruppe und seine Abhängigkeit vom Substrat wurden bestätigt.

2. Die EÜ nehmen mit zunehmendem Elektronenschub der Substituenten ab. Desweiteren ergaben die *ns-Rh* folgende Ergebnisse:
  1. Die EÜ der *ns-Rh* stimmten ziemlich gut mit den aus den *s-Rh* gemittelten Werten überein. Dies bedeutet, die Einflüsse der Substituenten verhielten sich in guter Näherung additiv.
  2. Aus 1. folgt, daß die Aufhebung der zweizähligen Drehachse an sich zu keinem ausgeprägten Effekt führte.

### Schlußfolgerung

Die Hydrierergebnisse bestätigen eindeutig, daß zumindest bei dem hier gewählten Hydriersystem die Substituenten über ihre elektronischen Eigenschaften die optische Induktion beeinflussen können. Der Raumanspruch der Substituenten, in *para*-Position zum Phosphor eingeführt, spielt offensichtlich nur bei sehr sperrigen Substituenten und Substraten eine bedeutende Rolle. Aus dem additiven Verhalten der Einflüsse der Substituenten auf die optische Induktion folgt, daß die hier gewählte Art der Aufhebung der zweizähligen Drehachse im Diop-System weder einen besonders günstigen noch einen besonders ungünstigen Einfluß auf die optische Induktion ausübt. Als Methode zur Abstimmung eines katalytischen Systems empfiehlt sich diese Art der Aufhebung der zweizähligen Drehachse nicht. Der Einfluß der Solvatationseigenschaften der Substituenten wurde hier nicht untersucht.

### Experimenteller Teil

#### Allgemeines

Die PNMR-Spektren wurden auf einem Varian EM 360 L (60 MHz)-Spektrometer (Tetramethylsilan als interner Standard), die CD-Spektren auf einem Jasco AX-30-Ellipsometer und die Massenspektren (FD + EI) auf einem Varian MAT 711-Massenspektrometer aufgenommen und die Drehwerte auf einem Perkin-Elmer 241-Polarimeter gemessen. Die Elementanalysen 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  $\text{HP}(4\text{-X-phenyl})_2$  (X = H, methyl, methoxy, trimethylsilyl und *N,N*-dimethylamino), die Substrate  $\alpha$ -Acylamino-acrylsäureethylester (AAEE) und (*Z*)- $\alpha$ -Acylamino-zimtsäuremethylester (AZME) und das Dichlorid **7** wurden nach den Angaben in [1] hergestellt. Die zur Darstellung der Diop-Derivate und Rhodium-Komplexe verwendeten Lösungsmittel wurden im sauerstofffreien Zustand und wo nötig im absoluten Zustand eingesetzt. Als Schutzgas diente Stickstoff 5.0 der Fa. Linde.

*Darstellung der monosubstituierten Diop-Derivate (ms-Diop)*

Die Lithium-bisarylphosphide wurden aus den Bis-arylphosphinen in Tetrahydrofuran (ca. 10–15 ml/g) durch Neutralisieren mit Butyllithium bei ca.  $-60^{\circ}\text{C}$  unter Schutzgas erhalten. Zu einer Lösung des Dichlorids **7** in Diethylether (1.5–2 ml/g) wurde die Lösung der Lithium-phosphide unter Eiskühlung in einem ca. 8-fachen stöchiometrischen Unterschub bezogen auf das Dichlorid innerhalb von 4.5–5 h unter Schutzgas zugetropft. Die Ansätze blieben anschließend bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Nach Zugabe von Wasser wurden die organischen Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und durch Diethylether in einer Menge, die ungefähr derselben der ursprünglichen Gesamtlösungsmittelmenge entsprach, ersetzt. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel unter Normaldruck und das überschüssige Dichlorid durch Anlegen ans Hochvakuum abdestilliert. Die Rohprodukte wurden mit einem Heizlüfter kurze Zeit unter Anlegen ans Hochvakuum aufgeheizt, um die Entfernung des Dichlorids zu vervollständigen (es empfiehlt sich hier z. B. Dekalin zuzugeben und dieses unter Anlegen ans Vakuum abzudestillieren; auf diese Weise geht man sicher, daß kein Dichlorid zurückbleibt). Die als Öl anfallenden Rohprodukte wurden durch SC gereinigt. Durch Lösen der SC-gereinigten Produkte in Diethylether und Filtrieren der Lösungen nach Stehen über Nacht bei  $0^{\circ}\text{C}$  konnten die Produkte von einem spontan auftretenden Niederschlag befreit werden. Bei den Ausfällungen handelte es sich vermutlich um die während der SC gebildeten Oxide.

(4*R*,5*R*)-4-chlormethyl-5-diphenylphosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*H* / (*Cl*)-*Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 73.9%);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -27.5^{\circ} \pm 2\%$  (*c* 1.1, Benzol); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.7\text{--}7.2$  (10 H, m), 4.25–3.8 (2H, m), 3.66 + 3.59 (2H, breites Dublett), 2.52 + 2.42 (2 H, breites Dublett), 1.40 (3H, s); 1.36 (3H, s); MS (EI): *m/e* = 348 ( $M^{+}$ ); Analyse: gef.: C, 65.42; H, 6.43.  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ClO}_2\text{P}_2$  (384.81) ber.: C, 65.43; H, 6.36%.

(4*R*,5*R*)-4-chlormethyl-5-bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*Me* / (*Cl*)-*Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 84.7%);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -26.5^{\circ} \pm 2\%$  (*c* 1.3, Benzol); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.5\text{--}7.1$  (8H, m), 4.3–3.8 (2H, m), 3.67 + 3.57 (2H, breites Dublett), 2.48 + 2.37 (2H, breites Dublett), 2.33 (6H, s), 1.43 (3H, s), 1.37 (3H, s); MS (FI): *m/e* = 376 ( $M^{+}$ ); Analyse: gef.: C, 66.92; H, 6.94.  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClO}_2\text{P}_2$  (376.86) ber.: C, 66.95; H, 6.95%.

(4*R*,5*R*)-4-chlormethyl-5-bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*MeO* / (*Cl*)-*Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 27.5);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -22.6^{\circ} \pm 2\%$  (*c* 0.7, Benzol); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.4\text{--}7.2$  (8H, m), 4.1–3.8 (2H, m), 3.70 (6H, s), 3.57 + 3.50 (2H, breites Dublett), 2.33 + 2.23 (2H, breites Dublett), 1.35 (3H, s), 1.27 (3H, s); MS(FD): *m/e* = 408 ( $M^{+}$ ); Analyse: gef.: C, 61.69; H, 6.39.  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ClO}_4\text{P}_2$  (408.86) ber.: C, 61.69; H, 6.41%.

*Darstellung der nicht-symmetrisch substituierten Diop-Derivate (ns-Diop)*

Zu den Lösungen der Lithium-bisarylphosphide wurde in einem geringen stöchiometrischen Unterschub die Lösung des jeweiligen monosubstituierten Diop-Derivats **5** in Diethylether (ca. 15–20 ml/g) innerhalb von 1.5–2 h unter Eiskühlung zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 0.5 h auf den Eisbad belassen, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurden die Ansätze mit Wasser versetzt, die organischen Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und durch Diethylether in etwa derselben der ursprünglichen Gesamtlösungs-

mittelmenge ersetzt. Die entstandenen Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt, die organische Phase isoliert, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die als Öle anfallenden Rohprodukte wurden mittels SC gereinigt. Die SC-gereinigten Produkte konnten durch Zugabe von Diethylether bzw. Diethylether/Cyclohexan (1/4) (bei allen Trimethylsilyl-substituierten Diop-Derivaten; nachdem diese Produkte in Lösung gebracht waren, wurde der Diethylether weitgehend abdestilliert, um eine möglichst vollständige Fällung der Nebenprodukte zu gewährleisten) und Stehen über Nacht bei 0 °C von einem spontan ausfallenden weißen Niederschlag befreit werden (vermutlich die mono- und dioxidierten Produkte; der Niederschlag wurde nur bei *H/Me-Diop* untersucht (MS (FD)) und als ein Gemisch der oxidierten Produkte identifiziert).

(4*R*,5*R*)-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*H/Me-Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 56%);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -5.9^{\circ} \pm 3\%$  (*c* 1.4, Benzol) (Lit. [5],  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -6.6^{\circ}$  (*c* 0.7, Benzol)); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.45\text{--}7.0$  (18H, m), 4.1–3.7 (2H, m), 2.38 (2H, Teilspektrum von CH<sub>2</sub>P-); 2.30 (6H + 2H, s), 1.33 (6H, s); MS (FD): *m/e* = 526 (*M*<sup>+</sup>), Verunreinigungen *m/e* = 542 (monooxid. Produkt), 498 (Diop), 554 (Me-Diop); Analyse: gef.: C, 74.42; H, 6.94. C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (526.60) ber.: C, 75.27; H 6.98%.

(4*R*,5*R*)-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*H/MeO-Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 24.7%);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -6.2^{\circ} \pm 4\%$  (*c* 1.1, Benzol); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.7\text{--}6.8$  (18H, m), 4.05–3.60 (2H, m), 3.78 (6H, s), 2.47–2.20 (4H, m) 1.33 (6H, s); MS(FD): *m/e* = 558 (*M*<sup>+</sup>), Verunreinigung *m/e* = 408 (MeO/(Cl)-Diop); Analyse: gef.: C, 70.84; H, 6.62. C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (558.60) ber.: C, 70.96; H 6.50%, die Substanz wurde über *MeO/(Cl)-Diop* synthetisiert.

(4*R*,5*R*)-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*H/MeN-Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 33.5%); MS(FD): *m/e* = 584 (*M*<sup>+</sup>), das Produkt enthielt laut MS mehrere Verunreinigungen unbekannter Zusammensetzung; PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.6\text{--}6.6$  (18H, m), 4.1–3.6 (2H, m), 2.92 (12H, s), 2.45–2.24 (4H, m), 1.33 (6H, s).

(4*R*,5*R*)-4-bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl-5-bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*Me/MeO-Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 57%),  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -1.2^{\circ} \pm 10\%$  (*c* 0.6, Benzol); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.5\text{--}6.8$  (16H, m), 4.1–3.6 (2H, m), 3.77 (6H, s), 2.32 (6H + 4H, breites Singulett), 1.33 (6H, s); MS(FD): *m/e* = 586 (*M*<sup>+</sup>), Verunreinigungen *m/e* = 376 (Me/(Cl)-Diop), 602 (monooxid. Produkt); Analyse: gef.: C, 71.65; H, 6.87. C<sub>35</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (586.65) ber.: C, 71.66; H, 6.87%.

(4*R*,5*R*)-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*H/MeSi-Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 31.6%);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -1.1^{\circ} \pm 20\%$  (*c* 0.6, Benzol); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.6\text{--}7.0$  (18H, m), 4.2–3.3 (2H, m), 2.42 + 2.34 (4H, breites Dublett), 1.33 (6H, s), 0.25 (18H, s); MS(FD) *m/e* = 642 (*M*<sup>+</sup>), Verunreinigungen *m/e* = 348 (H/(Cl)-Diop), 658 + 674 (oxidierte Produkte); Analyse: gef.: C, 68.80; H, 7.56. C<sub>37</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (642.92) ber.: C, 69.12; H, 7.53%.

(4*R*,5*R*)-4-bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl-5-bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*Me/MeSi-Diop*); farbloses Öl (Ausbeute 46.5%);  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = 5.1^{\circ} \pm 8\%$  (*c* 0.6, Benzol); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.5\text{--}7.2$  (16 H, m), 4.1–3.6 (2 H, m), 2.38 (2H, Teilspektrum -CH<sub>2</sub>P-), 2.30 (6H + 2H,

breites s), 1.33 (6H, s), 0.25 (18 H, s); MS (FD):  $m/e = 670 (M^+)$ . Verunreinigungen  $m/e = 686 + 702$  (oxidierte Produkte); Analyse: gef.: C, 69.77; H, 7.75.  $C_{39}H_{52}O_2P_2Si_2$  (670.97) ber.: C, 69.81; H, 7.81%.

*(4R,5R)-4-bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl-5-bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (MeO/MeSi-Diop)*; weißer Feststoff (Ausbeute 60.8%); Schmp. 92–99°C;  $[\alpha]_D^{23} = 6.1^\circ \pm 4\%$  ( $c$  0.8, Benzol) PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.5\text{--}6.7$  (16H, m), 4.0–3.6 (2H, m), 3.73 (6H, s), 2.5–2.2 (4H, m), 1.33 (6H, s), 0.28 (18H, s); MS(FD):  $m/e = 702 (M^+)$ ; Analyse: gef.: C, 66.64; H, 7.43.  $C_{39}H_{52}O_4P_2Si_2$  (702.97) ber.: C, 66.64; H, 7.46%.

#### *Darstellung der Rhodium-Komplexe (ns-Rh)*

Die Rhodium-Komplexe wurden nach einer Variante von Schrock und Osborn [6] dargestellt. Zu einer Lösung von  $[Rh(COD)Cl]_2$  in Dichlormethan (2–3 ml/100 mg) wurde in einem geringen stöchiometrischen Überschuß eine Lösung von Silber-tetrafluoroborat in Methanol (ca. 4 ml/100 mg) in ca. 1 min zugetropft, ca. 10 min gerührt, dann eine Lösung des Diop-Derivats in Dichlormethan (ca. 1.5 ml/100 mg) in einer stöchiometrischen Menge innerhalb ca. 1 min zugetropft. Die Ansätze wurden nach wenigen min Rühren über eine Kugelfritte filtriert, und die Lösungen im Wasserstrahlvakuum unter gelindem Erwärmen eingeeengt. Die nachfolgenden Mengenangaben beziehen sich auf Ansätze der Größenordnung 0.001 molar bezogen auf die Diop-Menge. Mit Ausnahme von *H/MeSi*- und *Me/MeSiRh* fielen die Produkte bereits während des Einengens kristallin aus. Bei Einsetzen der Fällungen wurde die Einengung unterbrochen und durch Zugabe von 20 ml Diethylether die Fällungen vervollständigt. Bei den obig genannten Komplexen wurde bis auf ca. 3 ml eingeeengt, mit 3 ml Diethylether und 20 ml Cyclohexan versetzt. Fielen hier die Produkte nicht kristallin an, dann wurden die Öle mit den überstehenden Lösungsmitteln im Ultraschallbad zur Kristallisation gebracht. Die Produkte wurden über eine Kugelfritte abfiltriert, mit Diethylether bzw. Cyclohexan gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Sämtliche Operationen zur Darstellung und Aufarbeitung der Ansätze wurden unter Schutzgas durchgeführt.

*[[ (4R,5R)-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)]-rhodium (I)-tetrafluoroborat (H/MeRh)*; orangegelber Feststoff (Ausbeute 76%);  $[\alpha]_D^{23} = 28.1^\circ \pm 1.5\%$  ( $c$  0.87, Chloroform); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 8.1\text{--}7.3$  (18H, m), 4.5 (2H + 2H, m), 3.6 (2H, m), 3.1–1.8 (8H + 4H, m), 2.47 + 2.42 (je 3H, s), 1.08 (6H, s); Analyse: gef.: C, 59.62; H, 5.73.  $C_{41}H_{48}BF_4O_2P_2Rh$  (824.493) ber.: C, 59.73; H, 5.87%.

*[[ (4R,5R)-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)]-rhodium(I)-tetrafluoroborat (H/MeORh)*; orangegelber Feststoff (Ausbeute 87.5%);  $[\alpha]_D^{23} = 26.4^\circ \pm 1.5\%$  ( $c$  0.92, Chloroform); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 8.1\text{--}6.9$  (18H, m), 4.47 (2H + 2H, m), 3.57 (2 H, m), 3.1–1.8 (8H + 4H, m), 3.93 + 3.87 (je 3H, s), 1.08 (6H, s); Analyse: gef.: C, 57.58; H, 5.65.  $C_{41}H_{48}BF_4O_4P_2Rh$  (865.49) ber.: C, 57.50; H, 5.65%.

*[[ (4R,5R)-4-bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl-5-bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)]rhodium(I)-tetrafluoroborat (Me/MeORh)*; orangegelber Feststoff (Ausbeute 73.4%);  $[\alpha]_D^{23} = 33.0^\circ \pm 1.5\%$  ( $c$  0.77, Chloroform); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 8.0\text{--}6.9$  (16H, m), 4.46 (2H + 2H, m), 3.50 (2H, m), 3.94 + 3.88 (je 3H, s), 3.1–1.7 (8H + 4H, m), 2.48 + 2.40 (je

3H, s), 1.09 (6H, s); Analyse: gef.: C, 58.16; H, 6.05.  $C_{43}H_{52}BF_4O_4P_2Rh$  (884.55) ber.: C, 58.39; H, 5.93%.

[[*(4R,5R)*-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)]-rhodium(I)-tetrafluoroborat (*H/MeN-Rh*); orangegelber Feststoff (Ausbeute 88.2%);  $[\alpha]_D^{23} = 16.3^\circ \pm 2\%$  (*c* 0.78, Chloroform); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 8.1$ – $6.3$  (18H, m), 4.4 (2H + 2H, m), 3.57 (2H, m), 3.05 + 3.09 (je 6H, s), 2.9–1.8 (8H + 4H, s) 1.07 + 1.04 (je 3H, s); Analyse: gef.: C, 58.48; H, 6.15; N, 3.29.  $C_{43}H_{54}BF_4N_2O_2P_2Rh$  ber.: C, 58.49; H, 6.16; N, 3.17%.

[[*(4R,5R)*-4-diphenylphosphinomethyl-5-bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)]-rhodium(I)-tetrafluoroborat (*H/MeSi-Rh*); orangegelber Feststoff (Ausbeute 86.7%);  $[\alpha]_D^{23} = 22.8^\circ \pm 2\%$  (*c* 0.78, Chloroform); PNMR (Deuteriochloroform) 8.0–7.3 (18H, m), 4.52 (2H + 2H, m), 3.67 (je 2H, m), 3.1–1.8 (8H + 4H, m), 1.04 + 1.07 (je 3H, s), 0.36 + 0.33 (je 9H, s); Analyse: gef.: C, 57.63; H, 6.44.  $C_{45}H_{60}BF_4O_2P_2Si_2Rh$  (940.82) ber.: C, 57.45; H, 6.43%.

[[*(4R,5R)*-4-bis(4-methylphenyl)phosphinomethyl-5-bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]( $\eta^4$ -cyclooctadien)]-rhodium(I)-tetrafluoroborat (*Me/MeSi-Rh*); orangegelber Feststoff (Ausbeute 79.4%);  $[\alpha]_D^{23} = 27.2^\circ \pm 2\%$  (*c* 0.77, Chloroform); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 7.8$ – $7.3$  (16H, m), 4.50 (2H + 2H, m), 3.66 (2H, m), 3.1–1.9 (8H + 4H, m), 2.43 (6H, breites, nicht weiter aufgelöstes Signal zweier nicht äquivalenter Methyl-Gruppen), 1.05 + 1.09 (je 3H, s), 0.35 + 0.32 (je 9H, s); Analyse: gef.: C, 58.27; H, 6.82.  $C_{47}H_{64}BF_4O_2P_2Si_2Rh$  (968.87) ber.: C, 58.27; H, 6.66%.

[[*(4R,5R)*-4-bis(4-methoxyphenyl)phosphinomethyl-5-bis(4-trimethylsilylphenyl)phosphinomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)]-rhodium(I)-tetrafluoroborat (*MeO/MeSi-Rh*); orangegelber Feststoff (Ausbeute 65.6%);  $[\alpha]_D^{23} = 29.9^\circ \pm 1.5\%$  (*c* 0.77, Chloroform); PNMR (Deuteriochloroform)  $\delta = 8.1$ – $6.9$  (16H, m), 4.50 (2H + 2H, m), 3.66 (2H, m), 3.90 + 3.92 (je 6H, s), 3.1–2.0 (8H + 4H, m), 1.10 + 1.04 (je 3H, s), 0.35 + 0.32 (je 9H, s); Analyse: gef.: C, 56.35; H, 6.49.  $C_{47}H_{64}BF_4O_4P_2Si_2Rh$  (1000.87) ber.: C, 56.40; H, 6.45%.

### Hydrierungen

Die Hydrierungen und die Aufarbeitung der Hydrierprodukte erfolgte nach den Angaben in Teil 1 [1]. Die Hydrierprodukte wurden gaschromatographisch untersucht und die Enantiomerenüberschüsse polarimetrisch bestimmt. Sämtliche Operationen wurden unter Schutzgas durchgeführt.

### Literatur

- 1 U. Wertz und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 377.
- 2 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. 4/3, Springer-Verlag, Berlin, 1980, S. 2499.
- 3 R. Glaser und B. Vainas, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 249.
- 4 H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 5 T. Yamagishi, M. Yatagai, H. Hatakeyama und M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1983) 1897.
- 6 R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397 und 3089.