

JOM 23510

Asymmetrische Katalyse

III *. Synthese, spektroskopische Untersuchungen und katalytische Wirkung eines neuen chiralen Phosphanliganden

Annegret Tillack

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock **, Buchbinderstr. 5–6, O-2500 Rostock 1 (Deutschland)

Manfred Michalik

Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V., Buchbinderstr. 5–6, O-2500 Rostock 1 (Deutschland)

Dieter Fenske und Helmut Goesmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr., Geb. Nr. 30.45, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 10. Dezember 1992)

Abstract

The reduction of 3,4-bis(dimethylphosphino)maleic anhydride (**2**) with LiAlH_4 yields a new optically-active P-ligand, the chiral γ -lactone **3**. The structure of **3** was determined by ^1H , ^{13}C and ^{31}P -NMR spectroscopy, and X-ray crystal structure analysis. This ligand is used as co-catalyst with $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ in the catalytic hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid and methyl α -acetamidocinnamate. Optical yields of up to 75% were obtained with the ester.

Zusammenfassung

Durch Reduktion von 3,4-Bis(dimethylphosphino)maleinsäureanhydrid (**2**) mit LiAlH_4 erhält man einen neuen optisch aktiven P-Liganden, das chirale γ -Lakton **3**. Die Struktur von **3** wurde durch ^1H - ^{13}C - und ^{31}P -NMR und Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Dieser Ligand wurde als Cokatalysator zusammen mit $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ in der katalytischen Hydrierung von α -Acetaminosäure und α -Acetaminosäuremethylester eingesetzt. Optische Ausbeuten bis zu 75% wurden mit dem Ester erhalten.

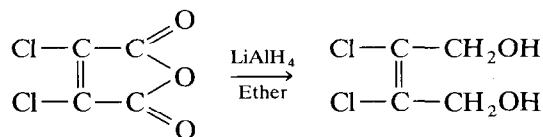
1. Einleitung

In früheren Arbeiten [1,2] berichteten wir über die Verwendung von 3,4-Bis(dimethylphosphino)maleinsäureanhydrid (**2**) und seinen Derivaten als Liganden in der asymmetrischen Katalyse. Mit diesen Liganden wurden in Gegenwart von Rhodiumkomplexen bei der asymmetrischen Hydrierung von Aminosäurevorstufen optische Ausbeuten bis zu 70% erhalten. Im Rahmen

der Synthese neuartiger Liganden für die asymmetrische Katalyse interessierten uns die Reduktionsprodukte der Maleinsäurederivate.

Es ist bekannt, daß 3,4-Dichlormaleinsäureanhydrid mit LiAlH_4 zum Dialkohol reduziert wird (s. Schema 1) [3]. Ein entsprechendes Reaktionsprodukt erwarten wir auch bei der Reduktion von **2**.

Im folgenden berichten wir über die Reduktion von **2** mit LiAlH_4 , die Charakterisierung des Reduktions-

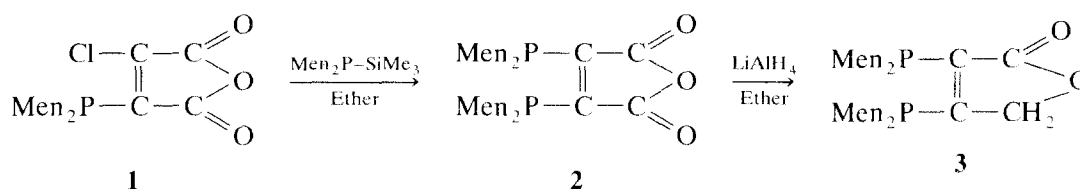


Schema 1.

Correspondence to: Dr. A. Tillack.

* I. und II. Mitteilungen Lit. 1 und 2.

** Im Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V. Herrn Prof. Dr. G. Oehme danken wir für die Aufnahme der Arbeitsgruppe im Institut.



Schema 2.

produkt durch NMR und Röntgenstrukturanalyse und seine Verwendung als Ligand in der asymmetrischen Hydrierung.

2. Ergebnisse

Bei der Umsetzung von **2** mit LiAlH_4 in Ether wurde nicht wie zunächst erwartet ein Dialkohol, sondern das γ -Lakton **3**, isoliert. Die Identifizierung des Reaktionsproduktes erfolgte über NMR, IR, MS und Röntgenstrukturanalyse.

Zur Bestätigung der Struktur der Verbindungen **1–3** wurden die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen. Die diastereotopen Menthylgruppen ergeben in den ^1H -Spektren (250 MHz) aufgrund der geringen Verschiebungsdifferenzen und der zusätzlichen Kopplung mit den Phosphoratomen komplexe, schwer auswertbare Signalmultipletts. Charakteristisch für **3** ist das Auftreten eines AB-Quartetts für die CH_2 -Protonen des Laktonrings, wobei der A-Teil durch Kopp-

lung mit einem Phosphoratom zusätzlich verdoppelt wird ($\delta(\text{CH}_2) = 4.84; 4.75; J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 17.8; J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 0.9$).

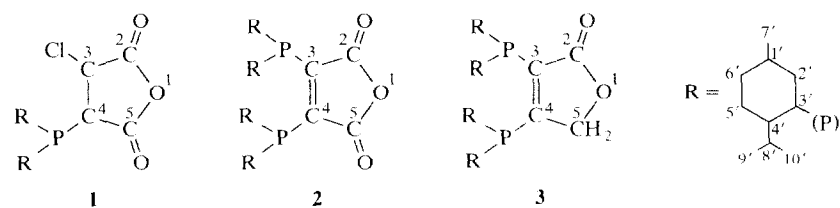
In den ^{31}P -NMR-Spektren wird für **1** und **2** jeweils nur ein Signal im Erwartungsbereich [4] erhalten (**1**: $\delta(^{31}\text{P}) = -4.7$; **2**: $\delta(^{31}\text{P}) = -14.0$). Für **3** beobachtet man aufgrund der Nichtäquivalenz der beiden P-Atome ein AB-Spektrum (**3**: $\delta(^{31}\text{P}) = -23.4; -25.0; J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 64.4$).

Die ^{13}C -NMR-Daten für **1–3** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Zuordnung der Signale für die C-Atome der Menthylgruppen erfolgte unter Zuhilfenahme von Literaturangaben [5] für das Bis(menthyl)methylphosphin unter Berücksichtigung der $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplungen sowie durch die Aufnahme von DEPT-Spektren [6], die eine eindeutige Unterscheidung der Signale der primären, sekundären, tertiären und quartären C-Atome ermöglichten.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **3** erschei-

TABELLE 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen und $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten (in Klammern) der Verbindungen **1–3** (b – breites Signal, d = Dublett, dd = Doppeldublett)



	1	2	3
C-2	159.59 d (1.1)	164.12	173.52 dd (8.4; 8.4)
C-3	140.30 d (19.4)	159.81 ^a	138.46 dd (39.0; 28.0)
C-4	146.42 d (53.3)		176.76 dd (38.7; 30.8)
C-5	162.90 d (3.4)		74.26 dd (5.6; 5.6)
C-1'	34.12 b	33.74 b	33.79; 33.62
C-2'	41.56 b; 39.62 b	40.77 b; 38.37 b	41.54 d (3.4); 39.57 d (3.6); 39.31; 38.42 d (1.7)
C-3'	38.35 b; 33.42 b	39.18 b; 32.18 b	37.80 d (24.2); 36.91 d (20.6); 35.36 dd (17.2; 3.7); 30.34 dd (12.0; 3.0)
C-4'	45.86 b; 44.54 b	49.06 b; 43.69 b	48.99 d (24.7); 46.87 d (19.9); 44.45 dd (14.6; (4.1); 43.93 dd (15.8; 5.0)
C-5'	25.33 b	25.26; 25.20	25.56 d (7.2); 25.44 d (8.3); 25.40 d (9.0); 25.16 d (8.9)
C-6'	34.61	34.51	35.00; 34.75; 34.58; 34.40
C-7'	22.51	22.78; 22.58	22.98; 22.84; 22.67; 22.51 ^b
C-8'	29.09; 28.80	29.40 b; 28.16 b	28.62 d (15.5); 28.22 d (19.7); 28.05 dd (22.9; 3.0); 27.67 dd (22.9; 3.0)
C-9'	15.12	15.73; 14.97	16.22; 15.76; 15.26; 14.95 ^b
C-10'	21.65	22.58; 21.44	22.67 ^b ; 21.81; 21.49 21.27

^a Zentrum des A,A'-Multipletts eines AA'XX'-Spektrums.

^b Austauschbare Zuordnung.

nen für die entsprechenden C-Atome der vier diastereotopen Menthylgruppen gut aufgelöste Signalgruppen — z.T. Dubletts bzw. Doppeldubletts infolge Kopplung mit den Phosphoratomen, wobei Fernkopplungen bis über sechs Bindungen auftreten — während für **1** und **2** lediglich Kopplungs- und austauschverbreiterte Signale erhalten werden.

Die Zuordnung der Signale für C-2 bis C-5 des Laktonrings erfolgte unter Berücksichtigung der Substituenteneinflüsse auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C=C- und C=O-Gruppen [7,8] und der Größe der ^{13}C - ^{31}P -Kopplungskonstanten [4].

Weitere Aussagen über strukturelle Verhältnisse der neu synthetisierten Verbindung **3** und der Ausgangsverbindung **2** erhielten wir über Kristallstrukturanalysen. Nähere Angaben dazu enthält Tabelle 2.

Abbildung 1 gibt eine Projektion der Molekülstruktur von **2** wieder. Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren.

Das Maleinsäureanhydridsystem (C1–C4, O3–O5) ist erwartungsgemäß nahezu eben mit Abweichungen der Atomlagen von maximal 6 pm aus der Ausgleichsebene. Von dieser weichen die Lagen der Atome P1 um +34 pm und P2 um –30 pm ab. Die Abstände der beiden P-Atome zu den C-Atomen der C=C-Bindungen betragen 188 bzw. 186 pm, zu denen der Menthylreste 188 bis 190 pm. Im Maleinsäureanhydridsystem sind die C=C-Bindungen mit 133 pm und die C=O-Bindungen mit 117 bzw. 118 pm normal lang. Gleiches gilt für alle übrigen Bindungslängen. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Moleküls gelang durch Vergleich der *R*-Werte nach Verfeinerung der Atomlagen der zwei möglichen Konfigurationen. Nach der Cahn–Ingold–Prelog-Nomenklatur liegen die Menthylreste in der 1*R*,3*R*,4*S*-Konfiguration vor. Dementsprechend werden die chiralen Zentren der Menthylreste korrekt wiedergegeben.

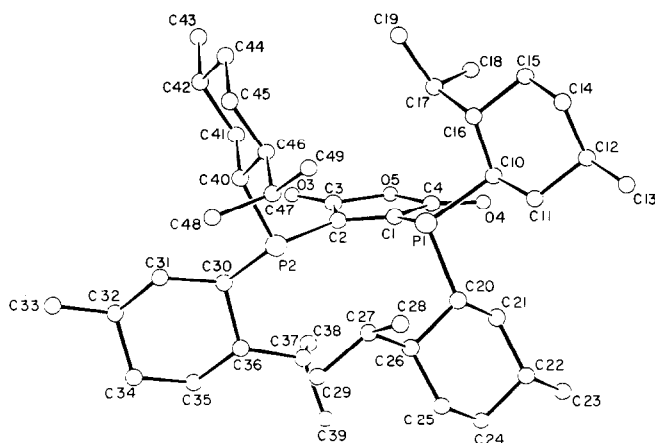


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (ohne H-Atome und Benzol). Wichtigste Bindungslängen (± 0.7 pm) und Bindungswinkel ($\pm 0.5^\circ$): P1–C1 188.0; P1–C10 189.1; P1–C20 190.3; P2–C2 186.2; P2–C30 189.9; P2–C40 188.3; O3–C3 117.4; O4–C4 117.6; O5–C3 140.1; O5–C4 141.2; C1–C2 132.9; C1–C4 150.5; C2–C3 151.9; C1–P1–C10 104.5; C1–P1–C20 101.8; C10–P1–C20 104.8; C2–P2–C30 103.3; C2–P2–C40 102.3; C30–P2–C40 106.0; C3–O5–C4 108.9; P1–C1–C2 126.0; P1–C1–C4 124.5; C2–C1–C4 109.4; P2–C2–C1 126.4; P2–C2–C3 126.3; C1–C2–C3 107.1; O3–C3–O5 120.5; O3–C3–C2 132.0; O5–C3–C2 107.5; O4–C4–O5 120.6; O4–C4–C1 132.7; O5–C4–C1 106.6.

Abbildung 2 gibt die Raumstruktur von **3** wieder. Tabelle 4 enthält die Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren.

Mit einer maximalen Abweichung von 1.5 pm ist der Fünfring C1–C4, O1, O2) des γ -Laktons nahezu eben. Als Folge der unterschiedlichen Bindungszustände sind die Bindungslängen jedoch unsymmetrisch. So ist z.B. der Abstand von O1 zum sp^2 -hybridisierten C4 mit 135 pm kürzer als von O1 zum sp^3 -hybridisierten C3 (144 pm). Der Abstand C1–C2 liegt mit 135 pm im Bereich einer normalen C–C-Doppelbindung. Die Abstände der P-Atome zu den C-Atomen der Menthylgruppen

TABELLE 2. Kristallographische Daten, Strukturbestimmung und Verfeinerung

	$\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{O}_3\text{P}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (2)	$\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{P}_2$ (3)
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{O}_3\text{P}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (2)	$\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{P}_2$ (3)
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Zahl der Formeleinheiten	4	4
<i>a</i> (pm)	1018.2(8)	1319.7(6)
<i>b</i> (pm)	1418.1(11)	1565.9(8)
<i>c</i> (pm)	3381.8(21)	2245.4(11)
Röntgenographische Dichte (g/cm^3)	1.071	1.010
Datensammlung	Stoe STADI IV, Mo $K\alpha$, 2θ 3–52°	
Meßtemperatur (K)	228	200
Zahl der gemessenen Reflexe	10597	5638
Zahl der unabhängigen Reflexe	6350	4493
Strukturlösung, Verfeinerung	Patterson-Methoden, C-, O- und P-Atomlagen	anisotrop, berechnete H-Lagen isotrop.
<i>R</i> , <i>R</i> _w	0.059, 0.052	0.077, 0.079
Programme [9]	SHELXS-86, SHELX-76, SCHAKAL	

betragen ca. 189 pm; deutlich kürzer sind hingegen die Bindungen P1–C1 und P2–C2.

Die korrekte Wiedergabe der chiralen Zentren der Menthylreste wird durch den Vergleich der *R*-Werte nach Verfeinerung der zu den möglichen Konfigurationen gehörenden Atomlagen unterstützt. Danach sind die Menthylreste 1*R*,3*R*,4*S*-konfiguriert.

TABELLE 3. Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte von **2**

Atom	x	y	z	U_{eq} / U_{iso}
P1	0.0928(1)	0.3413(1)	0.35403(3)	0.0300(4)
P2	0.3428(1)	0.5115(1)	0.37159(4)	0.0289(4)
O3	0.5929(4)	0.3931(3)	0.3226(1)	0.047(2)
O4	0.2577(4)	0.2180(3)	0.2818(1)	0.053(2)
O5	0.4467(4)	0.2928(3)	0.2967(1)	0.047(2)
C1	0.2614(5)	0.3445(3)	0.3314(1)	0.028(2)
C2	0.3581(5)	0.4033(3)	0.3408(1)	0.028(2)
C3	0.4827(7)	0.3690(3)	0.3207(1)	0.037(2)
C4	0.3108(6)	0.2758(4)	0.3009(1)	0.042(2)
C10	0.0443(5)	0.2127(3)	0.3523(1)	0.029(2)
C11	-0.1090(6)	0.2106(3)	0.3518(2)	0.039(2)
C12	-0.1658(6)	0.1118(4)	0.3592(2)	0.043(2)
C13	-0.3192(7)	0.1186(5)	0.3591(2)	0.059(3)
C14	-0.1153(7)	0.0712(4)	0.3967(2)	0.051(3)
C15	0.0352(7)	0.0656(4)	0.3959(2)	0.046(2)
C16	0.0986(5)	0.1620(3)	0.3899(1)	0.033(2)
C17	0.2515(6)	0.1548(4)	0.3904(2)	0.044(2)
C18	0.3011(8)	0.0800(6)	0.3618(3)	0.061(3)
C19	0.3016(8)	0.1341(5)	0.4323(2)	0.053(3)
C20	-0.0106(6)	0.4003(4)	0.3142(2)	0.038(2)
C21	0.0109(7)	0.3653(4)	0.2720(2)	0.047(2)
C22	-0.0895(8)	0.4053(4)	0.2436(2)	0.057(3)
C23	-0.064(2)	0.3723(7)	0.2018(2)	0.096(5)
C24	-0.090(1)	0.5124(5)	0.2463(2)	0.066(3)
C25	-0.1081(8)	0.5492(5)	0.2878(2)	0.055(3)
C26	-0.0085(6)	0.5080(4)	0.3171(2)	0.038(2)
C27	-0.0217(6)	0.5473(4)	0.3590(2)	0.043(2)
C28	-0.1531(8)	0.5199(5)	0.3792(2)	0.056(3)
C29	-0.0059(9)	0.6532(5)	0.3628(3)	0.067(3)
C30	0.4701(6)	0.5939(3)	0.3494(1)	0.034(2)
C31	0.5212(6)	0.6610(4)	0.3819(2)	0.040(2)
C32	0.6115(7)	0.7394(4)	0.3667(2)	0.051(2)
C33	0.660(1)	0.8021(5)	0.4005(3)	0.081(4)
C34	0.5377(8)	0.7956(4)	0.3348(2)	0.065(3)
C35	0.4971(8)	0.7306(5)	0.3010(2)	0.060(3)
C36	0.4082(6)	0.6508(4)	0.3153(1)	0.039(2)
C37	0.3587(7)	0.5923(4)	0.2802(2)	0.051(2)
C38	0.4694(9)	0.5514(6)	0.2537(2)	0.066(3)
C39	0.2598(7)	0.6447(6)	0.2543(2)	0.065(3)
C40	0.4126(5)	0.4722(3)	0.4204(1)	0.032(2)
C41	0.5343(6)	0.4074(4)	0.4173(2)	0.038(2)
C42	0.5989(6)	0.3866(4)	0.4576(1)	0.041(2)
C43	0.7176(8)	0.3204(5)	0.4533(2)	0.057(3)
C44	0.4960(6)	0.3432(4)	0.4851(1)	0.048(2)
C45	0.3755(6)	0.4072(4)	0.4882(2)	0.047(2)
C46	0.3089(6)	0.4277(3)	0.4484(1)	0.035(2)
C47	0.1815(6)	0.4861(4)	0.4539(2)	0.046(2)
C48	0.207(1)	0.5829(5)	0.4726(3)	0.075(4)
C49	0.0720(9)	0.4327(7)	0.4754(2)	0.076(3)

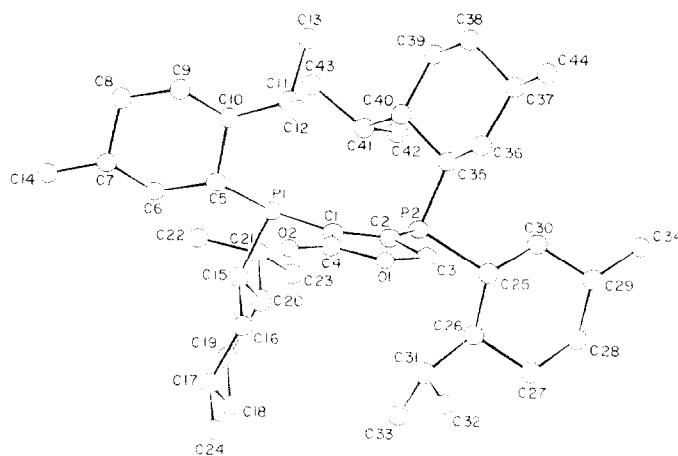


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** (ohne H-Atome). Wichtigste Bindungslängen (± 1 pm) und Bindungswinkel ($\pm 0,7^\circ$): P1–C1 185,1; P1–C5 189,0; P1–C15 189,2; P2–C2 184,3; P2–C25 190,4; P2–C35 188,5; O1–C3 144; O1–C4 149; O2–C4 122; C1–C2 135; C1–C4 149; C2–C3 151; C1–P1–C5 105,2; C1–P1–C15 100,6; C5–P1–C15 103,8; C2–P2–C25 103,0; C2–P2–C35 102,0; C25–P2–C35 102,9; C3–O1–C4 109,6; P1–C1–C2 124,9; P1–C1–C4 127,3; C2–C1–C4 107,8; P2–C2–C1 127,4; P2–C2–C3 124,1; C1–C2–C3 108,4; O1–C4–O2 120,4; O1–C4–C1 109,0; O2–C4–C1 130,6.

Interessant war auch die Fragestellung, wie sich andere von uns synthetisierte Maleinsäurederivate bei der Reduktion mit LiAlH_4 verhalten. 3,4-Bis(dimethylphosphino)-*N*-phenylmaleinimid [1] wurde in THF nicht reduziert. 3,4-Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid und das entsprechende *N*-Phenylmaleinimidderivat [10] ergaben ölige Produktgemische, aus denen keine definierten Verbindungen isoliert werden konnten. Nachweisbar im Reaktionsgemisch war Diphenylphosphin, das auf eine $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}$ -Spaltung zurückzuführen ist.

2.1. Ergebnisse der katalytischen Hydrierung

Die katalytischen Eigenschaften des neuen Liganden **3** wurden bei der asymmetrischen Hydrierung von α -Acetaminozimtsäure bzw. dessen Methylester in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Ein Vergleich der optischen Induktionen des Liganden **3** mit denen der Ausgangsverbindung **2** zeigt, daß mit **3** beim α -Acetaminozimtsäuremethylester höhere optische Ausbeuten erzielt werden als bei der Säure; wir fanden also genau umgekehrte Verhältnisse bezüglich der optischen Induktion als mit **2** vor. Die Aktivität des Katalysators mit dem Liganden **3** ist wesentlich geringer als die mit **2**.

Bei der Reduktion von Acetophenon verhielt sich Ligand **3** mit $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$ im Unterschied zu Ligand **2** völlig inaktiv. Mit Ligand **2** wurden chemische Umsätze von 80% und optische Ausbeuten von 47% ee

TABELLE 4. Atomkoordinaten U_{eq} -Werte von **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}
P1	0.1309(1)	0.0104(1)	0.59196(7)	0.0474(5)
P2	-0.1246(1)	0.0338(1)	0.54863(6)	0.0418(4)
O1	0.0720(5)	0.2175(4)	0.4842(2)	0.068(2)
O2	0.2278(5)	0.1834(4)	0.5147(2)	0.074(2)
C1	0.0795(5)	0.0965(4)	0.5439(3)	0.046(2)
C2	-0.0187(5)	0.1056(4)	0.5290(3)	0.045(2)
C3	-0.0292(6)	0.1839(5)	0.4900(3)	0.064(3)
C4	0.1372(7)	0.1677(4)	0.5150(3)	0.055(2)
C5	0.2522(6)	0.0555(7)	0.6240(3)	0.072(3)
C6	0.3289(6)	-0.0181(9)	0.6335(4)	0.093(4)
C7	0.4240(8)	0.010(2)	0.6668(5)	0.17(1)
C8	0.398(1)	0.053(1)	0.7253(5)	0.153(8)
C9	0.328(1)	0.127(1)	0.7149(5)	0.131(7)
C10	0.2284(7)	0.0996(6)	0.6848(3)	0.075(3)
C11	0.153(1)	0.1734(5)	0.6821(4)	0.096(4)
C12	0.192(2)	0.2564(8)	0.6575(5)	0.18(1)
C13	0.100(1)	0.1905(7)	0.7424(5)	0.108(5)
C14	0.494(1)	-0.068(2)	0.6750(9)	0.22(1)
C15	0.1759(5)	-0.0688(5)	0.5338(3)	0.054(2)
C16	0.2142(6)	-0.0279(6)	0.4767(3)	0.064(3)
C17	0.2603(7)	-0.0923(7)	0.4341(4)	0.078(3)
C18	0.1846(9)	-0.1623(8)	0.4209(5)	0.100(4)
C19	0.1427(9)	-0.2065(6)	0.4780(6)	0.092(4)
C20	0.0971(7)	-0.1404(5)	0.5209(4)	0.068(3)
C21	0.054(1)	-0.1834(6)	0.5785(5)	0.093(4)
C22	0.129(1)	-0.236(1)	0.6122(8)	0.136(7)
C23	-0.040(1)	-0.2405(9)	0.5619(9)	0.136(7)
C24	0.299(1)	-0.049(1)	0.3761(5)	0.113(6)
C25	-0.2218(5)	0.0570(5)	0.4880(3)	0.045(2)
C26	-0.2151(5)	-0.0156(5)	0.4400(3)	0.055(2)
C27	-0.3020(6)	-0.0040(6)	0.3941(3)	0.067(3)
C28	-0.4048(6)	-0.0031(7)	0.4223(4)	0.071(3)
C29	-0.4137(5)	0.0683(6)	0.4681(3)	0.061(3)
C30	-0.3293(5)	0.0577(5)	0.5147(3)	0.056(2)
C31	-0.1117(6)	-0.0235(6)	0.4078(3)	0.070(3)
C32	-0.0928(8)	0.043(1)	0.3614(4)	0.105(6)
C33	-0.100(1)	-0.1135(9)	0.3823(6)	0.118(6)
C34	-0.5186(6)	0.0705(8)	0.4978(5)	0.081(4)
C35	-0.1800(7)	0.0892(5)	0.6158(3)	0.056(2)
C36	-0.1885(8)	0.1867(5)	0.6120(3)	0.068(3)
C37	-0.253(1)	0.2257(8)	0.6622(4)	0.101(5)
C38	-0.204(1)	0.1992(9)	0.7214(4)	0.115(6)
C39	-0.192(1)	0.1022(8)	0.7271(3)	0.097(5)
C40	-0.1283(7)	0.0621(5)	0.6756(3)	0.064(3)
C41	-0.1119(7)	-0.0328(6)	0.6829(3)	0.067(3)
C42	-0.2095(9)	-0.0889(9)	0.6842(6)	0.106(5)
C43	-0.0446(9)	-0.0540(8)	0.7376(4)	0.089(4)
C44	-0.262(2)	0.3203(9)	0.6560(7)	0.142(9)

erhalten [2]. Auch mit **3** beobachteten wir bei allen Hydrierungen eine Rhodiumabscheidung.

3. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AC 250-Spektrometer (^1H : 250.1 MHz; ^{13}C : 62.8 MHz; ^{31}P : 101.3 MHz) in CDCl_3 -Lösung aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf TMS (^1H , ^{13}C) bzw. H_3PO_4 (^{31}P) bezogen. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Specord M 80 (Carl-Zeiss-Jena) und die Massenspektren mit dem modifizierten Gerät LKB 9000 A aufgenommen.

3.1. Darstellung von 3,4-Bis(dimethylphosphino)-2-(5H)-furanon (**3**)

Zu einer Suspension von 2.6 mmol LiAlH_4 in 7.5 ml wasserfreiem Ether werden 1.5 mmol **2** in 35 ml Ether langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Die rötliche Lösung entfärbt sich an der Eintropfstelle sofort. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann kühlt man in Eiswasser und versetzt die Reaktionsmischung unter Rühren vorsichtig mit Wasser. Man dekantiert die gelbe Lösung ab, wäscht den Rückstand zweimal mit 10 ml Ether nach und trocknet die vereinigten Extrakte mit MgSO_4 . Nach dem Abtrennen des Trockenmittels destilliert man den Ether weitgehend ab. Dabei fällt eine gelbe kristalline Substanz aus. Durch Zugabe von EtOH kann weitere Substanz ausgefällt werden. Nach Umkristallisation aus Essigsäureethylester fällt **3** in 43%iger Ausbeute an. Schmp. 191–193°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 92.4^\circ$ ($c = 1$, CH_2Cl_2). IR (KBr): 1735 cm^{-1} (C=O). MS: m/z 700 M^+ . Gef.: C, 75.26; H, 11.12; P, 8.49. $\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2$ (701.0) ber.: C, 75.38; H, 11.22; P, 8.84%.

Verdampft man nach Abtrennung von **3** das Lösungsmittel, bleibt ein zähes Öl als Rückstand zurück. Massenspektroskopisch konnten hier der Di-alkohol ($\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{P}_2$, M^+ 704) und Dimethylphosphin ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{P}$, M^+ 310) nachgewiesen werden.

TABELLE 5. Asymmetrische Hydrierung von 1 mmol Substrat in 15 ml Lösungsmittel bei 25°C, $P(\text{H}_2)$ 0.1 MPa und Substrat/Katalysator = 100

Vers.-Nr.	Substrat ^a	Katalysator	Rh/L	Lösungsmittel ^c	Zeit (h)	Umsatz (%)	Opt. Ausb. (%)	Konfiguration
1	A	2 + $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$	1/1	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$	8	100	70	R
2	A	3 + $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$	1/1	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$	48	100	44.5	R
3	B	2 + $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{BF}_4$	1/1	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$	2.5	100	41	R
4	B	3 + $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$	1/1	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$	48	90	75	R

^a A = α -Acetaminozimtsäure, B = α -Acetaminozimtsäuremethylester. ^b *in situ* präpariert. ^c $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF} = 14 \text{ ml}/1 \text{ ml}$

3.2. Hydrierung von α -Acetaminosäure und α -Acetaminosäuremethylester

Die Versuchsdurchführung ist der Literatur [1] zu entnehmen. Die Umsätze und die optischen Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt [1].

Literatur

- 1 A. Kinting und H.W. Krause, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 259.
- 2 A. Kinting und Ch. Döbler, *J. Organomet. Chem.*, 370 (1989) 351.
- 3 B.A. Arbusow, E.N. Klimovitskii und M.B. Timirbaev, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, (1980) 19.
- 4 J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis. Methods in Stereochemical Analysis* 8, VCH, Weinheim, 1987.
- 5 R. Benn, *Org. Magn. Reson.*, 21 (1983) 60.
- 6 H. Kessler, M. Gehrke und C. Greisinger, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 507.
- 7 H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984.
- 8 E. Pretsch, T. Clerk, I. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- 9 G.M. Sheldrick: SHELX-76 und SHELXS-86, *Programme zur Kristallstrukturbestimmung*, Cambridge (1976) bzw. Göttingen (1986); E. Keller: SCHARAL-86, *A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecule and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.
- 10 D. Fenske und H.J. Becher, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2115.

- 1 A. Kinting und H.W. Krause, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 259.
- 2 A. Kinting und Ch. Döbler, *J. Organomet. Chem.*, 370 (1989) 351.
- 3 B.A. Arbusow, E.N. Klimovitskii und M.B. Timirbaev, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, (1980) 19.
- 4 J.G. Verkade und L.D. Quin (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR Spec-*