

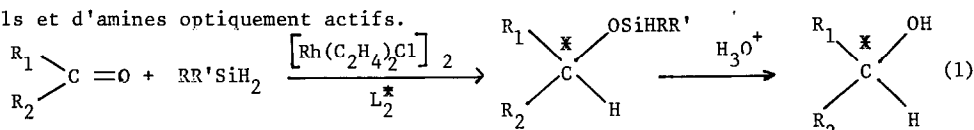
HYDROSILYLATION ASYMETRIQUE DE L'ACETOPHENONE CATALYSEE PAR  
 DES COMPLEXES AU RHODIUM CHELATES PAR DES LIGANDS AMINOPHOSPHINITE  
 ET AMINOPHOSPHINE-PHOSPHINITE

A. KARIM, A. MORTREUX et F. PETIT <sup>✱</sup>

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA C.N.R.S. 402  
 E.N.S.C. Lille, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq, France.

Summary : Chiral aminophosphinite and aminophosphine-phosphinite rhodium complexes catalyse the hydrosilylation of acetophenone (e.e.43 %)

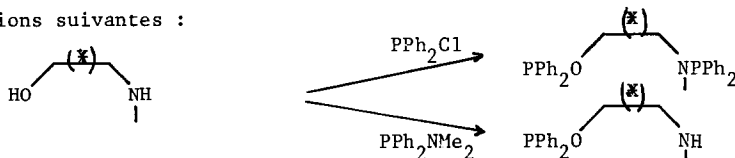
Les complexes au rhodium coordonnés par des ligands chiraux diphosphines 1-2 di-phosphinites 3 ou bases de Schiff 4 catalysent la réaction d'hydrosilylation de cétones 5 (réaction 1) et d'imines 6 dans des conditions douces et facilitent ainsi la synthèse d'alcools et d'amines optiquement actifs.



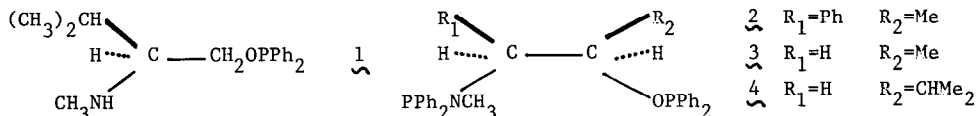
Dans cette communication sont reportés les résultats obtenus avec des coordinats mixtes L<sub>2</sub><sup>✱</sup> (aminophosphinite et aminophosphine-phosphinite) facilement accessibles à partir d'α aminoalcools ou acides naturels<sup>7</sup>

Synthèse des ligands chiraux.

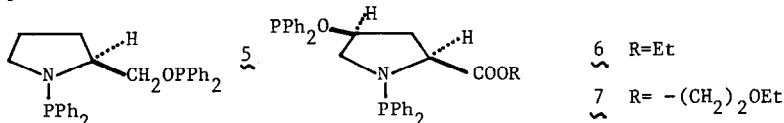
La synthèse des ligands chiraux a pour point commun la préparation d'aminoalcools qui sont transformés en une étape soit en aminophosphinites soit en aminophosphine-phosphinites suivant les réactions suivantes :



Les chélates linéaires (S)-ValNHOP 1 ; (1R,2S) EPHOS 2 ; (S)-AlaNOP 3 ; (S) VALNOP 4 ; ont ainsi été synthétisés et caractérisés par spectroscopie.<sup>8</sup>



Les ligands cycliques ProNOP 5 ; E-ProNOP 6 ; EE-ProNOP 7 respectivement issus de la proline et de l'hydroxyproline naturels ont également été obtenus sous forme d'huile.



Catalyse asymétrique - Résultats.

L'hydrosilylation du substrat modèle acétophénone est catalysée par des entités du type [RhL<sub>2</sub><sup>✱</sup>, Cl] suivant la réaction (1). Le phenyl-1-éthanol est obtenu avec de bons rendements après hydrolyse de l'éther silylé, sa purification étant effectuée par CPV préparative (carbowax 20 M, 140°C, 20 ml/mn H<sub>2</sub>).

A partir des coordinats issus des  $\alpha$ -aminoacides leucine, phénylalanine et phenylglycine, les excès énantiomériques n'ont jamais excédé 10 % ; les résultats les plus significatifs sont consignés dans le tableau I.

Tableau I : Synthèse du S(-) phényl-1 éthanol catalysée par l'entité " $\text{RhL}_2^*$ , Cl"

$L_2$	Configuration	Silane	Rdt(%)	e.e. (%)
1	(S)	$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	92	26
2	(1R,2S)	$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	85	19
3	(S)	$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	87	11
4	(S)	$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	91	19
5	(S)	$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	92	10
6	(2S,4R)	$\text{Ph}_2\text{SiH}_2$	91	26
6	(2S,4R)	$\text{CH}_3\text{PhSiH}_2$	88	6
6	(2S,4R)	$\alpha\text{NpPhSiH}_2$	96	43
7	(2S,4R)	$\alpha\text{NpPhSiH}_2$	88	37

Conditions expérimentales : solvant  $\text{C}_6\text{H}_6$  (50 ml) ; [ substrat ] = [ silane ] = 0,4 M ; [ Rh ] = 4 mM ; [  $L_2^*$  ] = 4 mM ;  $T^\circ = 20^\circ\text{C}$  ; durée = 12 h.

(-) phényl-1-éthanol [  $\alpha$  ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -52,5 (c = 2,27,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), (configuration S).

Les chélates 6 et 7 dérivés de l'hydroxyproline, porteur d'un groupement carbéthoxy, qui forment avec le métal un système ponté bicyclo[4.2.1] se révèlent être parmi les plus performants. Par ailleurs l'énantiosélectivité de la réaction est affectée par la nature même de l'organosilane utilisé : ces deux constatations montrent l'influence des facteurs stériques lors de l'approche par le substrat de la sphère de coordination de Rh du métal par l'une ou l'autre des faces diastéréotopes.

Remerciements : Nous remercions le Pr G. PEIFFER et le Dr G. BUONO pour leur contribution à la synthèse de certains ligands ainsi que le Dr COLOMER pour la fourniture de silanes.

#### Bibliographie :

- 1 - I. OJIMA, T. KOGURE, Y. NAKAI, Chem. Lett., 541 (1973)
- 2 - H.B. KAGAN, J.F. PEYRONEL, T. YAMAGISKI, Advances in Chemistry Series II, 50, (1979)
- 3 - T.H. JOHNSON, K.C. KLEIN, S. THOMEN, J. Mol. Catal., 12, 37, (1981)
- 4 - H. BRUNNER, G. RIEPL, H. WEITZER, Angew. Chem. Int., Ed. Eng., 22, 331 (1983)
- 5 - I. OJIMA, K. YAMAMOTO, M. KUMADA ; Aspects of Homogeneous Catalysis, R. Ugo Ed., Vol. 3, 106 (1977)
- 6 - S. VASTAG, J. BAKOS, S. TOROS, N.E. TAKACH, R.B. KING, B. HEIL, L. MARKO ; J. Mol. Catal. 22, 283, (1984)
- 7 - M. PETIT, A. MORTREUX, F. PETIT, G. BUONO, G. PEIFFER, Nouv. J. Chem., 10, 593, (1983).
- 8 - A. KARIM, A. MORTREUX, F. PETIT, G. BUONO, G. PEIFFER ; J. Organometallic Chem., (1985), sous presse.

(\*) A qui toute correspondance doit être adressée.

(Received in France 5 August 1985)