

viel rascher; dies beruht darauf, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der NADH-Bildung nicht die Glykolyse ist. Diese wird über die ATP-Konzentration geregelt und ist vermutlich nur schwer zu beeinflussen. Führt man als Gütezahl das Verhältnis Produkt/Biokatalysator \times Zeit ein, so ist diese Zahl bei unserem Verfahren ca. zehnmal höher als bei einer in *Organic Synthesis* beschriebenen Bioreduktion von Hydroxyaceton^[7]. Da die Produkte von wesentlich weniger Biokatalysator abgetrennt werden müssen und auch keine sonstigen Stoffwechselprodukte des Biokatalysators entstehen, sind sie wesentlich leichter zu isolieren. 2) Eine Reduktion und ihre Geschwindigkeit lassen sich durch Messung der Stromstärke jederzeit kontrollieren. 3) Reaktionen zwischen Substrat und/oder Produkt einerseits und reaktiven Zwischenprodukten der Glykolyse andererseits können nicht stattfinden.

Die Katalyse der Reduktion von NAD durch ganze Hezefellen ist überraschend. Offensichtlich kann NAD in Zellen eindringen, und NADH kann sie wieder verlassen. Die Enzyme, die die Reaktion (d) katalysieren, sind nicht bekannt.

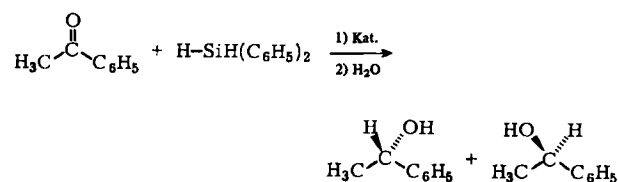
Eingegangen am 22. November 1982 [Z 207]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 463–470

- [1] K. Kieslich: *Microbial Transformations*, Thieme, Stuttgart 1976.
[4] H. Simon, H. Günther, H. Bader, W. Tischer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 861.
[5] H. Simon, H. Günther in Z. Yoshida, N. Ise: *Studies in Organic Chemistry*, Vol. 13, Kodansha, Tokyo, und Elsevier, Amsterdam 1983, S. 207.
[6] E. Baer, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 609.
[7] P. A. Levene, A. Walti, *Org. Synth.* 10 (1930) 84.

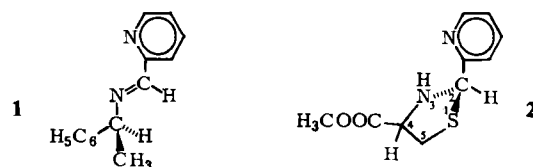
Enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Rhodium/Thiazolidin-Katalysatoren**

Von Henri Brunner*, Georg Riepl und Helgard Weitzer

Vor kurzem berichteten wir über die enantioselektive Hydrosilylierung prochiraler Ketone mit (cod)Rh-Pyridinimin-Katalysatoren (cod = 1,5-Cyclooctadien)^[1]. Mit dem Katalysatorsystem [(cod)RhCl]₂/1 (Rh : 1 \approx 1 : 13) wurde bei der Reaktion Acetophenon \rightarrow 1-Phenylethanol (Substrat : Rh = 110 : 1) ein Enantiomerenüberschuß (ee) bis zu 57.3% erreicht^[1].



Mit Katalysatorsystemen, deren Pyridiniminkomponente aus (–)-3-Aminomethylpinan und 2-Pyridincarbaldehyd erhalten wird, läßt sich der ee-Wert auf 78% steigern (Substrat : Rh = 100 : 1, Rh : Ligand = 1 : 15); L-Alaninmethylester und L-Valinmethylester als Amine bei der Schiffbasenkondensation ergeben keinen bzw. nur einen gerin-



gen Enantiomerenüberschuß. Das beste Katalysatorsystem für die Modellreaktion erhält man aus [(cod)RhCl]₂ und 2, dem Kondensationsprodukt aus L-Cysteinmethylester und 2-Pyridincarbaldehyd. Mit dem Rh/Thiazolidin-System ist ein Enantiomerenüberschuß bis zu 86.7% erreichbar (Tabelle 1).

Tabelle 1. Enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan ohne Lösungsmittel. Katalysatorsystem: [(cod)RhCl]₂/2. Als Hauptprodukt entsteht immer das (R)-Enantiomer.

Rh/2	Rh/ Substrat	T [°C]	t [h]	Ausbeute	
				chemisch [%]	optisch [% ee]
1/9	1/210	0 \rightarrow 20	38	99	83.2
1/5	1/210	0 \rightarrow 20	20	96	80.0
1/2	1/210	0 \rightarrow 20	20	96	74.7
1/1.6	1/210	0 \rightarrow 20	43	95	72.3
1/5	1/860	0 \rightarrow 20	65	94	78.2
1/5	1/1220	0 \rightarrow 20	40	93	75.0
1/5	1/1710	0 \rightarrow 20	65	92	78.9
1/5	1/2800	0 \rightarrow 20	40	43	73.6
1/5	1/210	– 10	115	79	83.6
1/9	1/210	– 15	235	98	86.7

Auch in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit und Stabilität ist das Rh/Thiazolidin-System den Rh/Schiffbase-Systemen weit überlegen. Mit den Pyridiniminliganden sind hohe Enantiomerenüberschüsse nur bei Substrat-Rhodium-Verhältnissen bis zu 200 : 1 möglich^[1]; der Rh/Thiazolidin-Katalysator dagegen führt unter den gleichen Bedingungen bei Verhältnissen bis zu 2000 : 1 zu hohem Umsatz und hohem Enantiomerenüberschuß (Tabelle 1).

Bei der Kondensation von 2-Pyridincarbaldehyd mit 1-Phenylethylamin, 3-Aminomethylpinan, Alaninmethylester und Valinmethylester entstehen Schiffbasen, für die niedrige chemische Verschiebungen des Protons der CH=N-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum (δ = 8.0–8.7) charakteristisch sind. Das Thiazolidinderivat 2 zeigt im ¹H-NMR-Spektrum für das CHSN-Proton zwei Dubletts bei δ = 5.84 und 5.66 (³J_{HH} = 11.4 Hz) im Intensitätsverhältnis 58 : 42; dies ist auf das Vorliegen zweier Diastereomere (in der Formel ist das (2R,4S)-Diastereomer gezeichnet) zurückzuführen, die sich nur in der Konfiguration an C2 unterscheiden. Die Diastereoselektivität bei der Bildung von 2 entspricht der beim Oxazolidinringschluß aus Aldehyden und Ephedrin^[2]. Es ist überraschend, daß mit einem 58 : 42-Diastereomeregemisch des Thiazolidins 2 und [(cod)RhCl]₂ eine nahezu stereospezifische Synthese von 1-Phenylethanol möglich ist.

Eingegangen am 24. November 1982 [Z 209]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 445–450

[*] Prof. Dr. H. Brunner, G. Riepl, H. Weitzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Asymmetrische Katalysen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 9. Mitteilung: [1].

[1] H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem.* 94 (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 769.

[2] H. Beckett, G. R. Jones, *Tetrahedron* 33 (1977) 3313; H. Abdallah, R. Gree, R. Carrie, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 503; P. N. Confalone, G. Pizzolotto, E. G. Baggiolini, D. Lollar, M. R. Uskoković, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7020.