

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 105.¹ Synthese chiraler und achiraler ditertiärer 1-Phosphino-2-Aminoethan-Derivate (=P -CH₂-CHR-N=) und einige Anwendungen

Leopold Horner^a, Karlheinz Dickerhof^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Dickerhof, Karlheinz(1983) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 105.¹ Synthese chiraler und achiraler ditertiärer 1-Phosphino-2-Aminoethan-Derivate (=P -CH₂-CHR-N=) und einige Anwendungen', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 15: 3, 331 – 349

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073313

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073313>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 105.¹

Synthese chiraler und achiraler ditertiärer 1-Phosphino-2-Aminoethan-Derivate

($>\bar{P}$ —CH₂—CHR— $\bar{N}^<$) und einige Anwendungen

LEOPOLD HORNER* und KARLHEINZ DICKERHOF

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz*

(Received January 17, 1983)

Primary amines with an optical active ligand add to vinyl- and propenylphosphonium salts according the reaction schemes (5) and (6), forming compounds of the type E and F. F contains a new asymmetric center in the bridge giving rise to the formation of a mixture of diastereomers, which can be resolved.

Phosphonium salts of type E and F with a benzyl group on the phosphonium center are cleaved reductively by alkali amalgams (Li/Hg; Na/Hg; K/Hg) forming tertiary phosphines with an aminogroup in the β -position. The reductive cleavage with alkali amalgams is superior to the cathodic cleavage.

Application: The synthesis of Ni(O)- and Pd(O)-complexes of type J fails. Bis-phosphine complexes of type 21 are formed.

The rate of the homogeneous hydrogenation of 1-hexene with Rh(I)-complexes (containing G as a ligand) has an optimum with respect to a Rh/Co-catalyst proportion of 1:2 to 1:1.6. The optical induction of the homogeneous hydrogenation of Z-N-Acylamino-cinnamic acid is lower than 5%.

Vinyl- und Propenylphosphoniumsalze addieren nach (5) bzw. (6) primäre Amine mit optisch aktiven Liganden zu Verbindungen vom Typ E und F. Bei der Addition zu F entsteht in der Brücke ein neues Asymmetriezentrum, das zu einem Gemisch von Diastereomeren führt, das aber durch Umkristallisieren aufgetrennt werden kann.

Die Phosphoniumsalze E und F mit der Benzylgruppe am Phosphoniumzentrum werden mit Alkali-amalgams (Li/Hg; Na/Hg; K/Hg) reduktiv zu tertiären Phosphinen (z.B. G) mit β -ständiger Aminogruppe gespalten. Die reduktive Spaltung mit Alkali amalgamen ist der kathodischen Spaltung eindeutig überlegen. Anwendung: Der Aufbau von Ni(O) und Pd(O)-Komplexen der Struktur J gelingt nicht. Es entstehen Bisphosphinkomplexe (z.B. 21).

Bei der Homogenhydrierung mit Rh(I)-Komplexen (mit z.B. G als Ligand) verläuft die Hydrierung von 1-Hexen am schnellsten bei einem Rh/Co-Katalysator-Verhältnis von 1:2 bis 1:1.6. Bei der Hydrierung von Z-N-Acylaminozimtsäuren liegt der Induktionsgrad unter 5%.

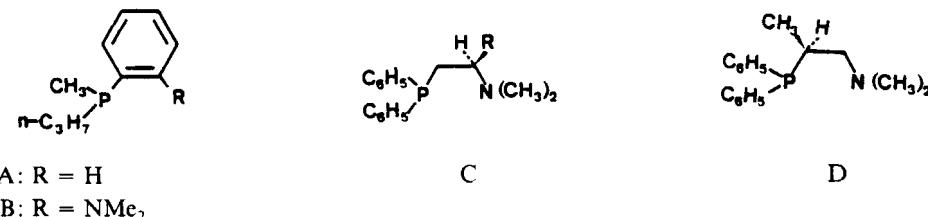
Tertiäre Phosphine und besonders bis-tertiäre Phosphine sind hervorragende Komplexliganden.^{2,3} So nehmen chirale bis-tertiäre Phosphine in der Homogenkatalyse, z.B. bei der Homogenhydrierung mit Rhodium-Komplexen als Co-Katalysatoren eine Sonderstellung ein.^{4,5,6,7,8,9} Diese Eigenschaft gründet sich u.a. auf die Fähigkeit der Phosphine, Metalle in niedrigen Wertigkeitsstufen zu stabilisieren,^{10,11,12,13} ein Verhalten, das mit dem Hart-Weich-Konzept von Pearson in bester Übereinstimmung steht. Aus dieser Sicht interessierten wir uns für Chelatbildner, die koordinativ bindende Bereiche abgestufter Härte bzw. Weichheit in der gleichen Molekel enthalten, z.B. die weiche tertiäre Phosphinogruppe und die härtere Aminogruppe. Den

*Theodor Wieland in alter freundschaftlicher Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet.

Prototyp dieser Verbindungsklasse zeigt die chemische Formel im Titel dieser Abhandlung.

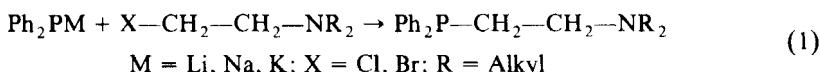
Zum Zeitpunkt des Starts unserer Untersuchungen waren nur wenige Vertreter dieses Verbindungstyps bekannt. Unser Interesse an der Synthese von tertiären Phosphinen mit einer Dialkylaminogruppe in β -Stellung zum P-Atom und deren Anwendung als Co-Katalysatoren wurde durch folgende Beobachtung stimuliert.

Ersetzt man im optisch aktiven Methyl-phenyl-*n*-propylphosphin A die Phenylgruppe durch die ortho-Dimethylaminogruppe, so erhält man einen im Vergleich zu A ungleich induktionsstärkeren Co-Katalysator B für die Homogenhydrierung von Z- α -Acetaminozimtsäure mit Rh(I)-Komplexen.¹⁴ Ein anderes Beispiel: Nach M. Kumada^{15,16} ist die Dimethylaminogruppe im Phosphin C wesentlich für die Erzielung einer hohen optischen Ausbeute bei der Nickel katalysierten Kupplungsreaktion von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid mit Vinylbromid. Für die Höhe der optischen Induktion ist die direkte Verknüpfung der Aminofunktion mit dem Asymmetriezentrum eine wichtige Voraussetzung, wie die negativen Ergebnisse mit dem Phosphin D zeigen.

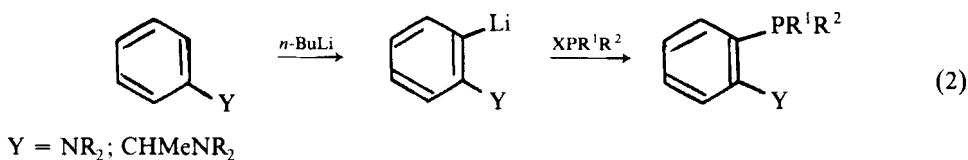


Die hohe Leistungsfähigkeit der Phosphine B und C als Co-Katalysatoren war für uns und andere Arbeitsgruppen Anlaß, nach einfacheren Synthesewegen zu suchen. Folgende Wege bieten sich an:

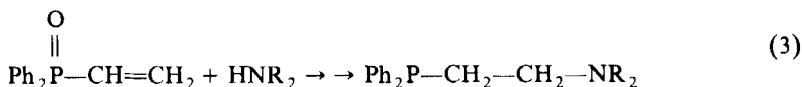
(a) Die Umsetzung von metallierten Diphenylphosphinen mit β -Aminoalkylhalogeniden¹⁷ nach (1).



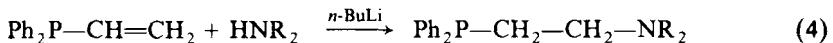
(b) Die ortho-Lithiierung von Dialkylarylaminen¹⁸ (Y = NR₂) und von *N,N*-Dialkylbenzylaminen und verwandten Verbindungen¹⁹ sowie die anschließende Umsetzung mit geeigneten phosphororganischen Verbindungen nach (2).



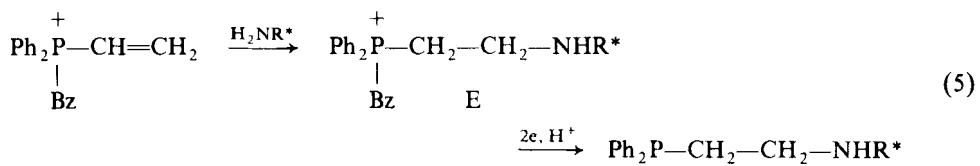
(c) Die Addition von prim. und sek. Aminen an Vinylphosphinoxide mit anschließender Desoxygenierung^{20,21} nach (3).



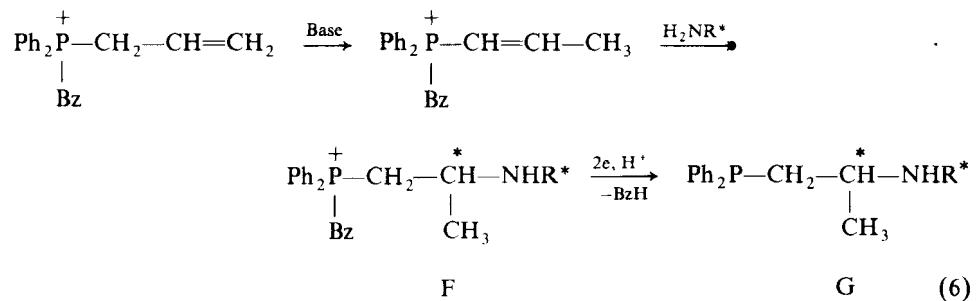
(d) Die direkte Addition von prim. und sek. Aminen an Vinylphosphine^{22,23} nach (4).



(e) Die Vinylphosphoniumsalze^{24,25,26,27} sind den tertiären Vinylphosphinen und tertiären Vinylphosphinoxiden (c) und (d) an Reaktivität weit überlegen. Sie addieren leicht primäre und sekundäre Amine zu β -Aminoethylphosphoniumsalzen (Phosphonioethylierung),²⁴ die kathodisch dann leicht in tertiäre Phosphine übergeführt werden können, wenn eine günstige Abgangsgruppe (z.B. die Benzylgruppe) am Phosphoniumzentrum steht (Reaktionsfolge (5)).



Anknüpfend an frühere Untersuchungen^{28,29} haben wir Allylphosphoniumsalze durch Basen in die Propenylverbindung umgelagert, die meist bereitwillig primäre und sekundäre Amine addieren und danach kathodisch gespalten werden können³⁰ (Reaktionsfolge (6)).



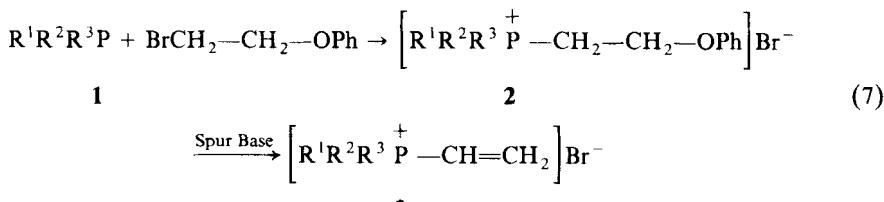
Drei Varianten dieses Syntheseprinzips, über die hier berichtet wird, sind neu:

1. Die Amine H_2NR^* tragen einen oder zwei optisch aktive Liganden.
2. Die reduktive Spaltung der Phosphoniumsalze E und F wird mit Vorteil mit Alkaliamalgamen durchgeführt.^{1,31,32,33} Die Ausbeuten liegen höher und die Reaktionsprodukte sind reiner als bei der kathodischen Spaltung.

3. Bei der Addition optisch aktiver Amine HNR^1R^2 an Propenylphosphoniumsalze entsteht ein neues Chiralitätszentrum (gekennzeichnet mit* in F). Verbindungen vom Typ F können durch Kristallisation in die reinen Diastereomeren übergeführt werden, die unter Erhaltung der Konfiguration mit Alkaliamalgamen die optisch aktiven β -Aminopropylphosphine G liefern. Die Konfiguration des neuen Asymmetriezentrums ist z.Z. noch nicht bekannt.

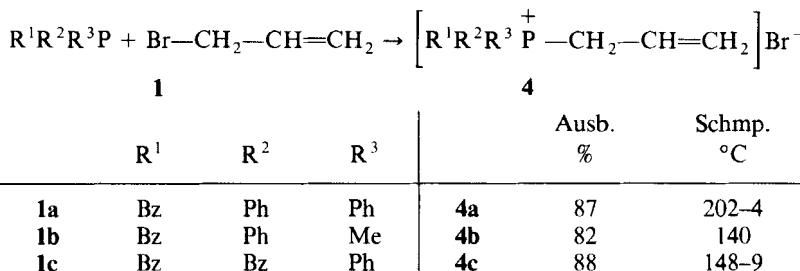
Synthese der Vinylphosphoniumsalze

Der Weg (7) zu Vinylphosphoniumsalzen war bereits durch Untersuchungen von Grayson²⁴ und Trippett²⁶ erschlossen:



| R ¹ | R ² | R ³ | | Ausb. % | Schmp. °C | | Ausb. % | Schmp. °C |
|----------------|----------------|----------------|----|------------|--------------|---------|------------|--------------|
| 1a | Bz | Ph | Ph | 2a | 91 | 100–104 | 3a | 90 |
| 1b | Bz | Ph | Me | 2b | 85 | 91 | 3b | 80 |
| 1c | Bz | Bz | Ph | 2c | 80 | 106–110 | 3c | 85 |

Die Allylphosphoniumsalze **4a**, **4b** und **4c** wurden nach üblicher Methode hergestellt:



Die Addition optisch aktiver Aminoverbindungen an die Vinylphosphoniumsalze³ nach (5)

Die sieben in Tabelle I zusammengestellten optisch aktiven Amine wurden an die Vinylphosphoniumsalze **3a** und **3b** zu Verbindungen vom Typ E addiert.

Die Addition optisch aktiver Aminoverbindungen an Propenylphosphoniumsalze zu Verbindungen vom Typ F nach (6)

Über das Ergebnis dieser Additionsreaktion orientiert Tabelle II.

(+)- und (-)- α -Phenylethylamin und (+)-3-Aminomethylpinan lagern sich in hohen Ausbeuten an das Propenylphosphoniumsalz **4a** an. Deutlich abgeschwächt ist die Additionsbereitschaft von Leucinmethylester an Benzyl-diphenyl-propenylphosphoniumsalz, das auch nach dreitägiger Umsetzung in siedendem Chloroform neben 15% der gewünschten Additionsverbindung als Hauptprodukt isoliert werden kann.

Das Allyl-benzyl-methyl-phenyl-phosphoniumbromid **4b** wird durch α -Phenylethylamin nach (6) in die entsprechende Propenylverbindung umgelagert, die jedoch kein α -Phenylethylamin, wohl aber noch (+)-3-Aminomethylpinan addiert. Die Verbindungen **12 (R)** und **12 (S)** kristallisieren ausgezeichnet und können aus

TABELLE I

Addition einiger optisch aktiver Amine an Vinyl-phosphoniumsalze nach (5)

$$+ \text{RPhBz P---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NHR}^*$$

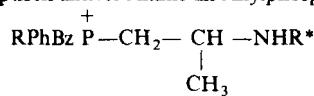
| Verb. | R | R*—NH | Konf. des Amins | Ausb. % | Schmp. °C | [α] _D |
|-------|----|-------|-----------------|---------|-----------|---------------------------|
| 5 | Ph | | R(+) | 85.5 | 135–7 | + 26.6 |
| 6 | Ph | | S(–) | 86.4 | 132–4 | – 26.8 |
| 7 | Ph | | (+) | 83.2 | 60–5 | + 16.1 |
| 8 | Ph | | L(–) | 72.5 | 88–90 | + 4.1 |
| 9 | Ph | | (1R,2S)(–) | 75.0 | — | – 19.3 |
| 10 | Ph | | L(–) | 93.0 | — | – 7.75 |
| 11 | Me | | S(–) | 82.2 | — | – 28.4 |

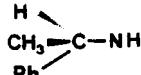
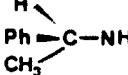
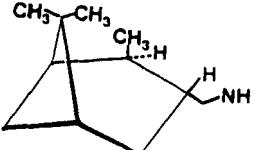
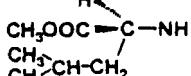
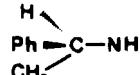
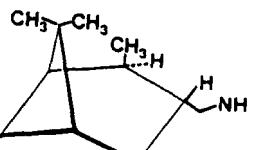
Aceton bzw. Acetonitril in die Diastereomeren aufgetrennt werden. Tabelle III orientiert über deren optische Eigenschaften.

Die Stereoisomeren **12 (R)₁** und **12 (S)₁** bleiben in Lösung und können durch Zugabe von Ether ausgefällt werden. Die NMR-spektroskopischen Befunde von **12 (R)₁** und von **12 (S)₁** sprechen für eine optische Reinheit größer als 90%. Bei den schwerer löslichen Stereoisomeren **12 (R)₂** und **12 (S)₂** sind die NMR-Spektren komplizierter. Eine Aussage über den Grad der optischen Reinheit kann hier nicht gemacht werden.

TABELLE II

Addition einiger optisch aktiver Amine an Allylphosphoniumsalze nach (6)



| Verb. | R | R*—NH | Konf. des Amins | Ausb. % |
|--------|----|---|-----------------|---------|
| 12 (R) | Ph |  | R(+) | 95 |
| 12 (S) | Ph |  | S(-) | 92 |
| 13a | Ph |  | (+) | 76 |
| 14 | Ph |  | L(S) | 15 |
| 15 | Me |  | S(-) | 0 |
| 13b | Me |  | (+) | 63 |

Reduktive Spaltung der β -Aminoalkyl-phosphoniumsalze mit Alkaliamalgamen

In den Reaktionsfolgen (5) und (6) besteht der letzte Reaktionsschritt in der reduktiven Abspaltung der Benzylgruppe aus den Phosphoniumsalzen E bzw. F, der nach unseren bisherigen Erfahrungen schonend und in hohen Ausbeuten mit Alkaliamalgamen gelingt.³³ Über den Einfluß des Reaktionsmediums auf den reduktiven Spaltungsverlauf mit Li/Hg orientieren folgende Angaben:

In Acetonitril wird aus **12 (R)** ($[\alpha]_D = +2.8^\circ$) nach 90 min 60%, in Methanol (kräftige Wasserstoffentwicklung) nach 10 min 54% und in Isopropylalkohol nach 15 min 90% des tertiären Phosphins **16 (R)** gebildet. In den beiden erstgenannten

TABELLE III
Optische Eigenschaften der Diastereomerenpaare

| | Phosphoniumsalz | $[\alpha]_D^{20}$ | C_{MeOH} mol/l | op % | Abs. Konf. des Amins |
|---------------------|-----------------|-------------------|----------------------------|---------|-------------------------|
| 12 (R) ₁ | | + 43.5 | 1.0 | 90 | R(+) |
| 12 (R) ₂ | | - 0.5 | 2.0 | | R(+) |
| 12 (S) ₁ | | - 46.0 | 1.0 | 95 | S(-) |
| 12 (S) ₂ | | + 0.5 | 2.0 | | S(-) |

Ansätzen kann das Phosphoniumsalz **12 (R)** in Ausbeuten von 40 bzw. 46% mit unveränderter optischer Drehung zurückisoliert werden.

Das Reaktionsmedium der Wahl mit Li/Hg ist Isopropylalkohol. Natriumamalgam (Na/Hg) und Kaliumamalgam (K/Hg) zeigen eine geringere Abhängigkeit von der Art des Reaktionsmediums, wie Tabelle IV zeigt.

TABELLE IV
Reduktive Spaltung des Phosphoniumsalzes **12 (R)** (a) an der Quecksilberkathode und (b) mit Alkaliamalgamen bei Raumtemperatur

| Reduktionsart | LM | H ₂ -Entwicklung | Reak. zeit (min) | Phosphin 16 (R) | |
|---------------|----------------|-----------------------------|---------------------|------------------------|-------------------|
| | | | | (Ausb. %) | $[\alpha]_D^{20}$ |
| elektrochem. | MeOH | wenig | 90-120 | 80.0 | + 50.9 |
| elektrochem. | <i>i</i> -PrOH | wenig | 240 | 30.0 | + 51.6 |
| Li/Hg | MeOH | kräftig | 10 | 54.0 | + 59.1 |
| Li/Hg | <i>i</i> -PrOH | -- | 15 | 90.0 | + 59.8 |
| Na/Hg | MeOH | gering | 10-20 | 88.0 | + 66.9 |
| Na/Hg | <i>i</i> -PrOH | -- | 10-20 | 89.5 | + 64.9 |
| K/Hg | MeOH | sehr gering | 10 | 80.5 | + 64.9 |
| K/Hg | <i>i</i> -PrOH | -- | 300 | 70.0 | + 62.1 |
| Ba/Hg | MeOH | -- | 720 | — | — |

TABELLE V

Reduktive Überführung einiger Phosphoniumsalze zu tert. Phosphinen (a) an der Quecksilberkathode in Methanol (b) mit Li/Hg in Isopropylalkohol bei Raumtemp.

| Verb. | Phosphoniumsalz | $[\alpha]_D^{20}$ | Verb. | Phosphin | Ausb. % elektrochem. | $[\alpha]_D^{20}$ | Ausb. % Li/Hg | $[\alpha]_D^{20}$ |
|---------------------|-----------------|-------------------|---------------------|----------|-------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 5 | | +26.6 | 17 (R) | | 68.0 | +56.2 | 94.0 | +55.2 |
| 6 | | -26.8 | 17 (S) | | 64.0 | -49.0 | 91.0 | -54.6 |
| 7 | | +16.1 | 18 | | 76.0 | +30.3 | 64.0 | +27.5 |
| 12 (R) ₁ | | +43.4 | 16 (R) ₁ | | 75.0 | +7.1 | 88.0 | +4.4 |

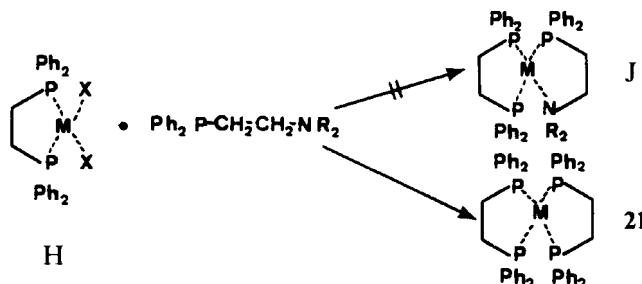
| | | | | | | | | | | |
|--|---------------------|-------|--|---------------------|------|--|---------------------|-------|------|-------|
| | 12 (R) ₂ | -0.1 | | 16 (R) ₂ | 80.0 | | 16 (S) ₂ | +60.0 | 90.0 | +67.0 |
| | 12 (S) ₁ | -46.0 | | 17 (S) ₂ | 66.0 | | 17 (R) ₂ | -3.0 | 87.0 | -4.8 |
| | 12 (S) ₂ | +0.5 | | 17 (S) ₁ | 83.0 | | 17 (S) ₁ | -68.5 | 94.0 | -73.0 |
| | 13a | +15.6 | | 19 | 49.0 | | 19 | +27.5 | 77.0 | +13.6 |

Ursache der schlechten Ausbeute der kathodischen Spaltung von **12** (R) in Isopropylalkohol ist die geringe Leitfähigkeit. Optimal sind die Ausbeuten an **16** (R) mit Li/Hg in Isopropanol, mit Na/Hg und K/Hg in Methanol. Bariumamalgam greift das Phosphoniumsalz selbst nach 12 h nicht merklich an. Die Tabelle V orientiert vergleichend über die reduktive Spaltung der Phosphoniumsalze **5** bis **7** und **12** bis **14** (a) an der Quecksilberkathode und (b) mit Li/Hg in Isopropylalkohol.

Versuche zur Herstellung von Ni(O)- und Pd(O)-Komplexen mit β -Dimethylaminoethyl-diphenylphosphin als Ligand

In einer vorausgehenden Veröffentlichung haben wir gezeigt, daß Metallsalz-Phosphin-Komplexe vom Typ **H** in Gegenwart von tert. Phosphinen reduktiv in tetrakoordinierte Metall(O)-Komplexe übergeführt werden können.¹³

Ausgehend von einem Metall(II)-Bispophosphin-1:1 Komplex **H** und β -Dimethylaminoethyl-diphenylphosphin (hergestellt nach (1)) entstand jedoch nicht der gemischt substituierte Metall-(O)-Komplex **J** sondern der bekannte symmetrische Metall(O)-Komplex **21**.



Hydrierungen mit Rh(I)- β -Aminoalkylphosphin-Komplexen

Es sollten folgende Fragen geklärt werden:

(a) Hat der hydrieraktive Rhodiumkomplex die Zusammensetzung Rh(I):Co-Katalysator 1:1 oder 1:2? Zur Beantwortung dieser Frage haben wir die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit vom Rh/Co-Katalysator-Verhältnis studiert. Einen Hinweis gibt Tabelle VI.

(b) Erzeugen optisch aktive Co-Katalysatoren (z.B. **16**(S), **18** oder **19**) eine optische Induktion bei der Homogenhydrierung von *Z*-*N*-Benzoylaminozimtsäure oder *Z*-*N*-Acetylaminozimtsäure?

Auf Grund des derzeitigen Kenntnisstandes können die Reaktionspartner über das Zwischenprodukt **K** (Rh : Co-Kat 1:2) oder das Zwischenprodukt **L** (Rh : Co-Kat 1:1) abreagieren.

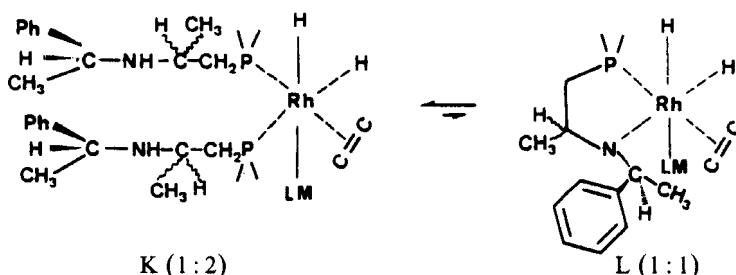


TABELLE VI

Hydrierung von $0.8 \cdot 10^{-2}$ Mol 1-Hexen mit $0.5 \cdot 10^{-4}$ Mol $(\text{RhCl}\text{-Hexadien-1,5})_2$ und wechselnden Mengen an Co-Katalysator bei 30°C und 40 ml Lösungsmittel (LM). Gesamtaufnahme ca. 180 ml H_2

| Verb. | Ligand | $[\alpha]_D^{20}$ | Verhältnis Rh : Phosphin | LM | Verbr. : H_2 ml/10 min |
|--------|--------|-------------------|--------------------------|------|---------------------------------|
| 20 | | — | 1 : 2.1 | THF | 3 |
| | | | 1 : 2.0 | THF | 59 |
| | | | 1 : 1.9 | THF | 118 |
| 18 | | + 27.5 | 1 : 2.2 | EtOH | 20 |
| | | | 1 : 2.0 | EtOH | 41 |
| 16 (S) | | - 6.0 | 1 : 2.0 | EtOH | 1 |
| | | | 1 : 1.8 | EtOH | 27 |
| | | | 1 : 1.6 | EtOH | 51 |
| 19 | | + 27.5 | 1 : 2.1 | EtOH | 13 |
| | | | 1 : 1.8 | EtOH | 19 |
| | | | 1 : 1.7 | EtOH | 27 |

Tabelle VI zeigt, daß in Abhängigkeit von der Struktur des Co-Katalysators die maximale Hydriergeschwindigkeit mehr zu Gunsten von K als von L liegt. Bei den Co-Katalysatoren mit einer zusätzlichen Methylgruppe zwischen P und N (16 und 19) scheint das eventuell bestehende Gleichgewicht mehr zu Gunsten von L verschoben zu sein. Für diese Annahme spricht auch der Befund, daß bei der Homogenhydrierung der prochiralen *Z*-*N*-Benzoylaminozimtsäure und *Z*-*N*-Acetylaminozimtsäure eine optische Induktion zwischen 2 und 5% beobachtet wird.

TABELLE VII

Hydrierung von $0.37 \cdot 10^{-2}$ Mol *Z*-*N*-Benzoylaminozimtsäure, $0.49 \cdot 10^{-2}$ Mol *Z*-*N*-Acetylaminozimtsäure mit $0.5 \cdot 10^{-4}$ Mol $(\text{RhCl}\text{-Hexadien-1,5})_2$ und tert. Phosphin in 40 ml Ethanol bei 50°C und 12 atm. Reduktionszeit: 16 h

| Co-Kat. | $[\alpha]_D^{20}$ | Verhältnis Rh : Phosphin | <i>N</i> -Benzoylphenylalanin | | <i>N</i> -Acetylphenylalanin | |
|---------|-------------------|--------------------------|-------------------------------|------|------------------------------|------|
| | | | Ausb. % | op % | Ausb. % | op % |
| 18 | + 27.5 | 1 : 2.0 | 75 | 2.3 | 81 | 3.5 |
| 16 (S) | - 6.0 | 1 : 1.6 | 69 | 4.8 | 78 | 4.4 |
| 19 | + 26.5 | 1 : 1.7 | 73 | 3.4 | 76 | 3.1 |

Im Zwischenprodukt L befindet sich die prochirale C—C-Doppelbindung näher zum Asymmetriezentrum als in K. In L ist daher die Wechselwirkung zwischen dem Asymmetriezentrum in R* und der Anordnung des prochiralen Olefins am Rhodium größer als im Zwischenprodukt K.

Über die Reaktionsbedingungen und Resultate der Homogenhydrierung prochiraler Zimtsäuren orientiert Tabelle VII. Eine Zersetzung des Rhodium-Komplexes zu metallischem Rhodium wurde nicht beobachtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Literaturbekannte Ausgangsverbindungen: Benzyl-diphenyl-phosphin,²⁴ Benzyl-methyl-phenyl-phosphin,³⁴ β -Bromphenethol,³⁵ Benzyl-diphenyl- β -phenoxyethyl-phosphonium-bromid,²⁶ Dibenzyl-phenyl-vinyl-phosphonium-bromid,²⁶ Allyl-benzyl-methyl-phenyl-phosphonium-bromid,³⁴ Dibenzyl-phenyl- β -phenoxyethyl-phosphonium-bromid,^{26, 35} Benzyl-diphenyl-vinyl-phosphonium-bromid,²⁶ β -Dimethylaminoethylchlorid,³⁷ β -Diethylaminoethylchlorid,³⁸ β -Dimethylaminoethyl-diphenylphosphin,³⁹ β -Diethylaminoethyl-diphenyl-phosphin.³⁹

Benzyl-methyl-phenyl- β -phenoxyethyl-phosphonium-bromid 2b wird durch Quaternierung von Benzyl-methyl-phenyl-phosphin mit β -Bromphenetol in Eisessig bei 80°C und 24 h als farbloses Öl erhalten. Ausb. 85%. IR (NaCl): 3060, 3000, 2910, 1590, 1580, 1490, 1430, 1375, 1300, 1235 (breite Etherbande), 1115, 1050, 1030, 1010, 915, 750, 690 cm^{-1} .

Benzyl-methyl-phenyl-vinyl-phosphonium-bromid 3b hergestellt analog Benzyl-diphenyl-vinyl-phosphonium-bromid.²⁶ Ausb. 80%, Schmp. 171°C (Chloroform/Ether). IR (KBr): 3040, 2940, 2900, 2870, 1590, 1580, 1480, 1450, 1425, 1400, 1350, 1300–1200 (keine Banden!), 1150, 1105, 1070, 1020, 985, 890, 850, 800, 770, 750, 700, 680 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.6 (d, 3 H, CH_3); 4.84 (d, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 6.1–7.3 (m, 3 H, Vinyl); 7.3–8.4 (m, 10 H, Aromaten-H). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrP}$ (321.1) Ber. C, 59.83; H, 5.65. Gef. C, 59.86; H, 5.53.

Allyl-benzyl-diphenyl-phosphonium-bromid 4a durch Quaternierung von Benzyl-diphenyl-phosphin mit Allyl-bromid in Acetonitril. Ausb. 87%, Schmp. 202–204°C.

Allyl-dibenzyl-phenyl-phosphonium-bromid 4c. Ausb. 88%, Schmp. 148–149°C.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Anlagerung optisch aktiver Amine an Vinylphosphoniumsalze. In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, werden unter Stickstoff 1 mol der Aminokomponente in ca. 100 ml absol. Chloroform vorgelegt. In diese Lösung wird bei Raumtemperatur und unter Rühren eine Lösung des Vinylphosphoniumsalzes in Chloroform im Verlaufe von 1 bis 2 h getropft. Man kocht unter Rückfluß über Nacht und engt ein. Das zurückbleibende Öl wird aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

Benzyl-diphenyl-[2-((R)-1-phenyl-ethylamino)-ethyl]-phosphonium-bromid 5. Zur Lösung von 3.16 g (0.026 mol) R(+)- α -Phenylethylamin in 50 ml absol. Chloroform wird eine Lösung von 10 g (0.026 mol) des Vinylphosphoniumsalzes 3a in 150 ml absol. Chloroform gegeben. Ausb. 11.2 g (85%), Schmp. 135–7°C aus Aceton/wenig Essigester; $[\alpha]_D = -26.6^\circ$, $c = 1.074$ (MeOH). IR (KBr): 3400 (H_2O , P^+), 3230 (NH) 3040, 3010, 2950, 2910, 2850, 2780, 1595, 1580, 1485, 1445, 1430, 1185, 1140, 1110, 1000, 880, 850, 800, 765, 750, 740, 725, 705, 690 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (d, 3 H, CH_3); 2.46 (s, 1 H, NH); 2.54–2.80 (m, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 3.40–3.62 (m, 2 H, $\text{N}-\text{CH}_2$ überlagert von q, 1 H, N—CH); 4.85 (d, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 6.9–7.8 (m, 20 H, Aromaten-H). $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BrNP}$ (504.5) Ber. C, 69.05; H, 6.19; N, 2.78. Gef. C, 69.02; H, 6.31; N, 2.77.

Benzyl-diphenyl-[2-((S)-1-phenyl-ethylamino)-ethyl]-phosphonium-bromid 6. Zur Lösung von 6.66 g (0.055 mol) S(-)- α -Phenylethylamin in 100 ml absol. Chloroform wird die Lösung von 20 g (0.052 mol) des Vinylphosphoniumsalzes 3a in 200 ml absol. Chloroform gegeben. Ausb. 22.74 g (86%), Schmp. 132–4°C aus Aceton/wenig Essigester. $[\alpha]_D = -26.8^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). IR (KBr): 3240 (NH), 3050, 3020, 2960, 2920, 2860, 2800, 1590, 1580, 1485, 1450, 1430, 1180, 1110, 1065, 990, 980, 785, 760, 745, 700, 680 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.27 (d, 3 H, CH_3); 2.54–2.80 (m, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2$); 2.95 (s, 1 H, NH); 3.42–3.64 (m, 2 H, $\text{N}-\text{CH}_2$, überlagert von q, 1 H, N—CH); 4.79 (d, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 6.9–7.8 (m, 20 H, Aromaten-H). $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{BrNP}$ (504.5) Ber. C, 69.05; H, 6.19; N, 2.78. Gef. C, 68.83; H, 6.03; N, 2.72.

*Benzyl-diphenyl-[(1*S*,2*R*,3*R*)-pinan-3-yl]-methylamino-ethyl]-phosphonium-bromid 7.* Zur Lösung von 9.2 g (0.055 mol) (+)-3-Aminomethylpinan in 100 ml absol. Chloroform wird die Lösung von 20 g (0.052 mol) des Vinylphosphoniumsalzes **3a** in 200 ml absol. Chloroform gegeben. Man erhält ein schwach gelbes Öl, das mit Ether überschichtet wird und bei -20°C erstarrt. Der Ether wird abdekantiert, der Rückstand mit Petrolether (40–70°C) überschichtet und mit einem Glasstab solange durchgearbeitet bis Kristalle anfallen. Ausb. 24.0 g (83%), Schmp. 60–5°C, $[\alpha]_D = +16.1^\circ$, $c = 2.026$ (MeOH). IR (KBr): 3230 (NH), 3050, 2900, 2800, 1600, 1580, 1490, 1465, 1450, 1430, 1400, 1380, 1360, 1340, 1225, 1110, 1070, 1030, 1000, 840, 790, 750, 700 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.59$ –2.45 (m, 19 H, Pinan); 2.6–2.9 (m, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ überlagert von s, 1 H, NH); 3.54–3.67 (m, 2 H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.87 (d, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 7.0–7.9 (m, 15 H, Aromaten-H). Schmp. 156–160°C. Analyse des Tetraphenylborats: $\text{C}_{56}\text{H}_{61}\text{BNP}$ (789.9) Ber. C, 85.15; H, 7.78; N, 1.77. Gef. C, 84.62; H, 7.61; N, 1.66.

Benzyl-diphenyl-[2(1'-methoxycarbonyl-3'-methyl-butyl-amino)-ethyl]-phosphonium-bromid 8. Zu einer Lösung von 9.4 g (0.065 mol) L(-)-Leucinmethylester³⁶ in 100 ml absol. Chloroform wird eine Lösung von 20 g (0.052 mol) des Vinylphosphoniumsalzes **3a** in 200 ml absol. Chloroform gegeben. Ausb. 20 g (72%), Schmp. 88–90°C aus Essigester; $[\alpha]_D = +4.1^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). IR (KBr): 3220 (NH) 3040, 2940, 2900, 2860, 2780, 1720 (Esterbande), 1590, 1580, 1485, 1450, 1430, 1400, 1360, 1250, 1200, 1150, 1110, 1070, 1030, 1000, 830, 790, 750, 700 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82$ (d, 6 H, CH_3); 1.18–1.53 (m, 3 H, $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}$); 2.12 (s, 1 H, NH); 2.57–3.06 (m, 3 H, $\text{N}-\text{CH}$, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 3.44–3.74 (s, 3 H, OCH_3 ; m, 2 H, $\text{N}-\text{CH}_2$); 4.96 (d, 2 H, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$); 7.0–8.0 (m, 15 H, Aromaten-H). $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{BrNO}_2\text{P}$ (528.5) Ber. C, 63.64; H, 6.69; N, 2.65. Gef. C, 63.83; H, 6.81; N, 2.60.

*Additionsverbindung aus Benzyl-diphenyl-vinyl-phosphonium-bromid mit (1*R*,2*S*)(-)-Ephedrin 9.* Eine Lösung von 4.3 g (0.026 mol) L(-)-Ephedrin und 10 g (0.0254 mol) des Vinylphosphoniumsalzes **3a** in 150 ml absol. Chloroform wird vier Tage unter Rückfluß erhitzt. Aus dem erhaltenen Öl erhält man mit Essigester Kristalle. Ausb. 10.44 g (75%); $[\alpha]_D = -19.3^\circ$, $c = 1.244$ (MeOH). IR (KBr): 3270 (OH), 3040, 2960, 2860, 2780, 1590, 1580, 1485, 1445, 1430, 1185, 1110, 1025, 1000, 835, 740, 700, 685 cm^{-1} , Schmp. 100–106°C. Analyse als Tetraphenylborat: $\text{C}_{55}\text{H}_{55}\text{BNOP}$ (787.8) Ber. C, 83.85; H, 7.03; N, 1.77. Gef. C, 83.75; H, 6.80; N, 1.63.

Additionsverbindung aus zwei Molekülen Benzyl-diphenyl-vinyl-phosphoniumbromid und (-)-Stilbendiamin 10. Die Lösung von 4.3 g (0.0203 mol) L(-)-Stilbendiamin, $[\alpha]_D = -83^\circ$, und 15.5 g (0.0406 mol) des Vinylphosphoniumsalzes **3a** in 150 ml absol. Chloroform wird ca. 20 h unter Rückfluß erhitzt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert unter Essigester langsam durch. Ausb. 18.5 g (93%); $[\alpha]_D = -7.75^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), Schmp. 100–102°C IR (KBr): 3220 (NH), 3060, 3020, 2870, 2790, 1600, 1585, 1490, 1455, 1440, 1370, 1320, 1245, 1120, 785, 750, 700 cm^{-1} . Analyse als Tetraphenylborat: $\text{C}_{104}\text{H}_{96}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}_2$ (1457.5) Ber. C, 85.70; H, 6.64; N, 2.86. Gef. C, 84.41; H, 6.74; N, 2.23.

Benzyl-methyl-phenyl-[2-((S)-1-phenyl-ethylamino)-ethyl]-phosphoniumbromid 11 entsteht aus 6.66 g (0.05 mol) S(-)- α -Phenylethylamin in 50 ml absol. Chloroform und 15 g (0.047 mol) des Vinylphosphoniumsalzes **3b**. Ausb. 17 g (82%) Öl. Aus Aceton/wenig Ether scheidet sich nach zwei Wochen eine geringe Menge an farblosen Kristallen aus. $[\alpha]_D = -28.4^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). Das Tetraphenylborat des Ols schmilzt bei 122°C (Ethanol). $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{BNP}$ (681.7) Ber. C, 84.57; H, 7.24; N, 2.05. Gef. C, 84.53; H, 7.33; N, 1.99.

Addition optisch aktiver Amine an Propenylphosphoniumsalze

*Benzyl-diphenyl-[(?) -2 -(*R*)-1-phenyl-ethylamino-propyl]-phosphonium-bromid 12 (R)₁ und 12 (R)₂.* Die Lösung aus 19.4 g (0.16 mol) R(+)- α -Phenylethylamin und aus 60 g (0.151 mol) des Allylphosphoniumsalzes **4a** in 350 ml Chloroform wird 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende, schwach gelbgefärbte Öl wird aus ca. 150 ml Aceton fraktioniert kristallisiert (Fraktion 1 bei Raumtemp.; Fraktion 2 Eisbad; Fraktionen 3 und 4: Lösungsmittel zur Hälfte eingeengt; Fraktion 5 durch Zugabe von Ether ausgefällt). Fraktion 1: 31.0 g (39%), Schmp. 171–2°C, $[\alpha]_D = +3.3^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). Fraktion 2: 10.2 g (13%), Schmp. 164°, $[\alpha]_D = +10.0^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). Fraktion 3/4: 6.0 g (8%), Schmp. 160–3°C, $[\alpha]_D = +21.3^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). Fraktion 5: 25.0 g (32%), $[\alpha]_D = +43.5^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). Gesamtausb. 72.2 g (92%).

Der Drehwert von Fraktion 5 kann durch weiteres Umkristallisieren nicht weiter verändert werden. NMR-spektroskopisch ergibt sich eine opt. Reinheit von 90% für **12 (R)₁**. Die Fraktionen 1 und 2 werden aus mehreren Ansätzen vereinigt und weiter umkristallisiert. Kristallisiert man 65 g des Phosphoniumsalzes mit den Drehwerten $[\alpha]_D = +3.3^\circ$ bis $+11.5^\circ$ aus 1.7 l Aceton um, so erhält man 45 g (69%) einer Fraktion mit $[\alpha]_D = +0.01^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH).

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 150–200 ml Acetonitril bleiben 21 g (47%) übrig. $[\alpha]_D = -0.5^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), **12 (R)₂**. Eine weitere Drehwertänderung wird durch wiederholtes Umkristallisieren nicht erzielt. $C_{30}H_{33}BrNP$ (518.5) Ber. C, 69.50; H, 6.42; N, 2.70. Gef. C, 69.52; H, 6.58; N, 2.69.

Diastereomer 12 (R)₁. $[\alpha]_D = -43.5^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), opt. Reinheit 95%, ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.32$ (d, 6 H, $2CH_3$); 2.38 (s, 1 H, NH); 2.7–3.0 (m, 2 H, $P—CH_2—CH$); 4.14 (m, 1 H, $N—CH—Ph$); 4.86 (dd, 2 H, $P—CH_2—Ph$); 6.83–7.68 (m, 20 H, Aromaten-H).

Diastereomer 12 (R)₂. $[\alpha]_D = -0.5^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), Schmp. 174–6°C. ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.12$ –0.95 (3d, 6 H, CH_3); 2.16 (s, 1 H, NH); 2.55–3.44 (m, 2 H, $P—CH_2—CH$); 3.48–3.79 (m, 1 H, $N—CH—Ph$); 3.9–4.5 (m, 1 H, $NH—CH—CH_2$); 4.92 (m, 2 H, $P—CH_2—Ph$); 6.9–8.0 (m, 20 H, Aromaten-H).

Benzyl-diphenyl-[?]-2-((S)-1-phenyl-ethylamino)-propyl]-phosphonium-bromid 12 (S)₁ und 12 (S)₂. 12.71 g (0.105 mol) S(-)- α -Phenylethylamin und 40 g (0.1 mol) des Allylphosphoniumsalzes **4a** werden in 300 ml absol. Chloroform zwei Tage unter Rückfluß gekocht. Es wird, wie bei Verbindung **12 (R)** beschrieben, aufgearbeitet. Fraktion 1: 17.5 g (33%), Schmp. 169–70°C, $[\alpha]_D = -4.68^\circ$, $c = 2.0$ (MeOH). Fraktion 2: 8.5 g (16%), Schmp. 162–4°C, $[\alpha]_D = -11.15^\circ$, $c = 2.0$ (MeOH). Fraktion 3: 7.3 g (14%), Schmp. 154–6°C, $[\alpha]_D = -16.3^\circ$, $c = 2.0$ (MeOH). Fraktion 4: 15.0 g (29%), $[\alpha]_D = -37.5^\circ$, $c = 2.0$ (MeOH). Gesamtausb. 48.3 g (92%).

43 g der Fraktion **4** werden aus 1.5 l Aceton umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt; die Mutterlauge auf ca. 1/5 des Anfangsvolumen eingeengt, ergibt eine weitere Kristallfraktion, die abgetrennt wird. Aus der Mutterlauge erhält man mit Ether als weitere Fraktion das zweite, optisch fast einheitliche Diastereomer. Ausb. 18 g (42%), $[\alpha]_D = -46.0^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), **12 (S)₁**. Analog werden 40 g der Fraktionen 1 und 2 mit $[\alpha]_D = -4.6^\circ$ bis -12.5° aus 1.4 l Aceton umkristallisiert. Ausb. 25 g (62.5%), $[\alpha]_D = -0.9^\circ$, $c = 1.2$ (MeOH). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 200 ml Acetonitril erhält man 11.5 g (46%), $[\alpha]_D = +0.5^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), **12 (S)₂**. $C_{30}H_{33}BrNP$ (518.5) Ber. C, 69.50; H, 6.42; N, 2.70. Gef. C, 69.52; H, 6.58; N, 2.69.

Diastereomer: 12 (S)₁. $[\alpha]_D = -46.0^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), opt. Reinheit 95%. ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.33$ (d, 6 H, CH_3); 2.6 (s, 1 H, NH); 2.7–3.1 (m, 2 H, $P—CH_2—CH$); 3.76 (q, 1 H, $NH—CH—Ph$); 4.04–4.53 (m, 1 H, $P—CH_2—CH$); 4.85 (dd, 2 H, $P—CH_2—Ph$); 6.8–7.9 (m, 20 H, Aromaten-H).

Diastereomer: 12 (S)₂. $[\alpha]_D = +0.5^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH), Schmp. 173°C, ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.9$ –1.3 (m, 6 H, CH_3); 2.3 (s, 1 H, NH); 2.7–3.0 (m, 2 H, $P—CH_2—CH$); 3.4–3.8 (m, 1 H, $NH—CH—Ph$); 6.8–8.0 (m, 20 H, Aromaten-H).

Benzyl-diphenyl-[?]-2-((1S,2R,3R)-pinan-3-yl)-methylamino]-propylphosphonium-bromid 13a. 40 g (0.24 mol) (+)-3-Aminomethylpinan werden zusammen mit 95 g (0.24 mol) des Allylphosphoniumsalzes **4a** in absol. Chloroform 24 h bei 50–60°C gerührt. Das erhaltene, leicht rötliche Öl kristallisiert nur langsam durch. Ausb. 101.5 g (75%), Schmp. 134–40°C (Essigester/wenig Ether), $[\alpha]_D = +14.8^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH).

Das Phosphoniumsalz mit Schmp. 134–40°C wird aus 2 l Essigester umkristallisiert. Fraktion 1: 33 g (32%) $[\alpha]_D = +9.2^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). Fraktion 2: 16 g (16%) $[\alpha]_D = +11.5^\circ$, $c = 1.0$ (MeOH). Fraktion 3: 48 g (47%) Öl. Fraktion 3 wird in 250 ml Methanol gelöst und mit $NaClO_4$ in das Perchlorat übergeführt. Ausb. 30 g.

Eine Auf trennung des Diastereomerengemisches ist wegen der geringen Kristallisationsneigung dieser Verbindung nicht gelungen. ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.95$ (s, 6 H, CH_3); 1.16 (s, 3 H, CH_3); 7–7.9 (m, 15 H, Aromaten-H). Die anderen Banden können nicht eindeutig zugeordnet werden. $C_{33}H_{43}BrNP$ (564.6) Ber. C, 70.20; H, 7.68; N, 2.48. Gef. C, 69.33; H, 7.75; N, 2.70.

Benzyl-diphenyl-[?]-2-(R)-1-methoxycarbonyl-3-methyl-butyl-amino-propyl]-phosphonium-bromid 14. Die Lösung aus 8.0 g (0.055 mol) L(-)-Leucinmethylester und 20 g (0.05 mol) des Allylphosphoniumsalzes **4a** in 100 ml Chloroform wird 72 h unter Rückfluß gekocht. Nach der Aufarbeitung verbleibt ein teilkristallines Öl, dessen flüssiger Anteil in Ether aufgenommen wird. Der kristalline Anteil wird als Benzyl-diphenyl-propenyl-phosphonium-bromid identifiziert. Aus dem etherischen Auszug wird quantitativ der Leucinmethylester zurückisoliert.

Beide Komponenten werden in 200 ml absol. Methanol 24 h unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Lösung fällt eine große Menge an Propenylphosphoniumsalz aus, die abgesaugt wird. Dem ölichen Rückstand wird mit Ether der nicht umgesetzte Leucinmethylester entzogen.

Man erhält 14.4 g (72%) Benzyl-diphenyl-propenyl-phosphonium-bromid sowie 5.3 g (66%) L(-)-Leucinmethylester sowie 4.1 g (15%) der Verbindung **15**, Schmp. 178–9°C. IR(KBr): 3300 (NH),

3040, 2950, 2905, 2870, 1720 (CO), 1600, 1585, 1500, 1450, 1440, 1370, 1240, 1190, 1170, 1150, 1115, 870, 760, 700 cm^{-1} .

Umsetzung von $S(-)\alpha$ -Phenylethylamin mit Allyl-benzyl-methyl-phenylphosphonium-bromid 4b. Die Lösung aus 9.08 g (0.075 mol) $S(-)\alpha$ -Phenylethylamin und 20 g (0.073 mol) des Allylphosphoniumsalzes **4b** in 200 ml absol. Chloroform wird 72 h unter Rückfluß gekocht. Aus dem ölichen Rückstand scheiden sich nach Zugabe von 150 ml Aceton 15 g (75%) Benzyl-methyl-phenyl-propenylphosphonium-bromid ab. Schmp. 167–9°C, $[\alpha]_D = 0^\circ$. $C_{17}\text{H}_{20}\text{BrP}$ (335.2) Ber. C, 60.91; H, 6.01. Gef. C, 60.67; H, 6.31.

*Benzyl-methyl-phenyl- $\{?-2-[(1S,2R,3R)-pinan-3-yl]-methyl-amino\}-propyl\}$ phosphonium-bromid **15**.* Die Lösung aus 12.55 g (0.075 mol) (+)-3-Aminomethylpinan und 20 g (0.073 mol) des Allylphosphoniumsalzes **4b** in 250 ml absol. Chloroform wird 48 h unter Rückfluß gekocht. Das zurückbleibende, schwach rote Öl wird in ca. 150 ml Aceton und wenig Ether aufgenommen. Nach 3 Tagen Stehen bei Raumtemp. haben sich aus der Lösung farblose Kristalle abgeschieden. Eine zweite Fraktion erhält man durch mehritägiges Stehen im Kühlschrank. Fraktion 1: 9.2 g (28%), Schmp. 184–6°C, $[\alpha]_D = +45.0^\circ$, c = 1.0 (MeOH). Fraktion 2: 14.4 g (45%), Schmp. 169–176°C, $[\alpha]_D = +20.0^\circ$, c = 1.0 (MeOH). Fraktion 3: 6.4 g (19.9%) Öl. Gesamtausb.: 30.0 g (93%). Fraktion 3 kann auch als Perchlorat nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Kathodische Spaltung der β -Aminoalkylphosphoniumsalze. Die kathodische Spaltung der β -Aminoalkylphosphoniumsalze wird in der bereits früher beschriebenen Elektrolysezelle in absol. Methanol bei 60 V Außenspannung und 0.4–0.7 A durchgeführt.¹³ Man trennt von Quecksilber ab und dampft den Katholyt ein. Das zurückbleibende Öl wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Die Durchführung der reduktiven Spaltung von Phosphoniumsalzen mit Alkaliamalgamen haben wir in der 103. Mitteil. beschrieben.

Kathodische Spaltung des Phosphoniumsalzes **12 (R)₁**

*Diphenyl-[$(?)$ -2- $\{-(R)\text{-1-phenyl-ethylamino}\}$ -propyl]-phosphin **16 (R)₁**.* Die Lösung von 5 g (9.64 mmol) der Verbindung **12 (R)₁** in 150 ml absol. Methanol wird 90 min lang elektrolysiert. Ausb. 2.3 g (69%) der Verbindung **16 (R)₁**, Sdp._{0.01} 150–60°C, $[\alpha]_D = +50.9^\circ$, c = 1.536 (MeOH). 1.0 g (20%) der Ausgangsverbindung **12 (R)₁** mit $[\alpha]_D = -3.0^\circ$ werden zurückisoliert.

In Isopropanol nach 4 h. Ausb. 1.0 g (30%) der Verbindung **16 (R)₁**, $[\alpha]_D = +51.6^\circ$, c = 1.428 (MeOH). 3.24 g (65%) der Ausgangsverbindung **12 (R)₁** werden zurückisoliert.

Spaltung des Phosphoniumsalzes mit Alkaliamalgamen

*Diphenyl-[$(?)$ -2- $\{-(R)\text{-1-phenyl-ethylamino}\}$ -propyl]-phosphin **16 (R)₁**.* Zu 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg wird die Lösung von 5 g (9.64 mmol) der Verbindung **12 (R)₁** mit $[\alpha]_D = +2.8^\circ$ in 150 ml Acetonitril, das 0.18 g H_2O enthält, gegeben und 90 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 2.0 g (60%) der Verbindung **16 (R)₁**, Sdp._{0.01} 155–60°C, $[\alpha]_D = +59.2^\circ$, c = 1.208 (MeOH). 2.0 g (40%) der Verbindung **12 (R)₁** mit $[\alpha]_D = +2.7^\circ$ werden zurückisoliert.

In Methanol nach 10 min. Ausb. 1.8 g (54%) der Verbindung **16 (R)₁**, Sdp._{0.01} 155–60°C, $[\alpha]_D = +59.1^\circ$, c = 1.408 (MeOH). 2.3 g (46%) der Ausgangsverbindung **12 (R)₁** mit $[\alpha]_D = +2.8^\circ$ werden zurückisoliert.

In isopropylalkohol nach 15 min. Ausb. 3.0 g (89%) der Verbindung **16 (R)₁**, $[\alpha]_D = +59.0^\circ$, c = 1.724 (MeOH). Zu 506 mg (22 mmol) Natrium in 31.4 g Na/Hg wird eine Lösung von 5 g (9.6 mmol) der Verbindung **12 (R)₁** mit $[\alpha]_D = +0.1^\circ$ in 100 ml absol. Methanol gegeben und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 2.95 g (88%) der Verbindung **16 (R)₁**, Sdp._{0.01} 165–70°C, $[\alpha]_D = +66.9^\circ$, c = 1.27 (MeOH).

In Isopropanol nach 20 min. Ausb. 3.0 g (89%) der Verbindung **16 (R)₁**, Sdp._{0.01} 170°C, $[\alpha]_D = +64.92^\circ$, c = 1.648 (MeOH). Zu 860.2 mg (22 mmol) Kalium in 45.1 g K/Hg wird eine Lösung von 5 g (9.6 mmol) der Verbindung **12 (R)₁** mit $[\alpha]_D = +0.1^\circ$ in 100 ml absol. Methanol gegeben und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 2.7 g (80%) der Verbindung **16 (R)₁**, Sdp._{0.01} 170°C, $[\alpha]_D = +64.68^\circ$, c = 1.26 (MeOH).

In Isopropanol nach 5 h. Ausb. 2.35 g (70%) der Verbindung **16 (R)₁**, $[\alpha]_D = +62.08^\circ$, c = 1.2 (MeOH). Zu 1.37 g (10 mmol) Barium in 26.9 g Ba/Hg wird eine Lösung von 5 g (9.6 mmol) der Verbindung **12 (R)₁** mit $[\alpha]_D = +0.1^\circ$ in 100 ml absol. Methanol gegeben und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Es kann kein Phosphin isoliert werden. 4.6 g (92%) der Ausgangsverbindung **12 (R)₁** werden zurückisoliert.

Diphenyl-[2-((R)-1-phenyl-ethylamino)-ethyl]-phosphin 17 (R)

Kathodische Spaltung. Die Lösung von 5 g (9.9 mmol) des Phosphoniumsalzes 5 mit $[\alpha]_D = +26.6^\circ$ in 150 ml Methanol wird 80 min lang elektrolysiert. Ausb. 1.80 g (68%) der Verbindung 17 (R). Sdp._{0.01} 170–80°C, $[\alpha]_D = +56.2^\circ$, c = 1.344 (MeOH). 0.7 g (14%) des Phosphoniumsalzes 5 mit $[\alpha]_D = +26.9^\circ$ werden zurückisoliert. C₂₂H₂₄NP (333.4) Ber. C, 79.25; H, 7.26; N, 4.20. Gef. C, 78.85; H, 7.10; N, 3.92.

Spaltung mit Lithiumamalgam. Zu 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg wird die Lösung von 5 g (9.9 mmol) des Phosphoniumsalzes 5 in 150 ml Isopropylalkohol gegeben und 25 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 3.11 g (94%) der Verbindung 17 (R). Sdp._{0.02} 175°C, $[\alpha]_D = +55.2^\circ$, c = 1.528 (MeOH). IR (NaCl): 3200 (NH), 3060, 3020, 2970, 2930, 2825, 1600, 1580, 1490, 1480, 1450, 1430, 1370, 1305, 1270, 1130, 1100, 1070, 1030, 1000, 915, 760, 750, 700 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (d, 3 H, CH₃); 1.53 (s, 1 H, NH); 2.1–2.3 (m, 2 H, P—CH₂); 2.5–2.8 (m, 2 H, N—CH₂); 3.7 (q, 1 H, N—CH); 7.1–7.5 (m, 15 H, Aromaten-H). C₂₂H₂₄NP (333.4) Ber. C, 79.25; H, 7.26; N, 4.20. Gef. C, 79.50; H, 7.34; N, 4.00.

Diphenyl-[1((S)-1-phenyl-ethylamino)-ethyl]-phosphin 17 (S)

Kathodische Spaltung. Die Lösung von 5 g (9.9 mmol) des Phosphoniumsalzes 6 mit $[\alpha]_D = -26.8^\circ$ in 150 ml absol. Methanol ergibt nach einer Elektrolysezeit von 120 min 2.1 g (64%) der Verbindung 17 (S). Sdp._{0.01} 175°C, $[\alpha]_D = -49.0^\circ$, c = 1.39 (MeOH). 1.8 g (36%) des Phosphoniumsalzes 6 mit $[\alpha]_D = -26.7^\circ$ werden zurückisoliert. C₂₂H₂₄NP (333.4) Ber. C, 79.25; H, 7.26; N, 4.20. Gef. C, 80.35; H, 7.60; N, 4.47.

Spaltung mit Lithiumamalgam. 5 g (9.9 mmol) des Phosphoniumsalzes 6 in 150 ml Isopropylalkohol werden mit 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg im Laufe von 30 min bei Raumtemp. reduktiv gespalten. Ausb. 3.0 g (91%) der Verbindung 17 (S). Sdp._{0.01} 175–80°C, $[\alpha]_D = -54.6^\circ$, c = 1.3 (MeOH). IR (NaCl): 3280 (NH), 3050, 3010, 2950, 2910, 2810, 1595, 1580, 1485, 1470, 1440, 1425, 1360, 1300, 1120, 1090, 1060, 1020, 1000, 905, 760, 740, 695 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, CHCl₃): δ = 1.28 (d, 3 H, CH₃); 1.47 (s, 1 H, NH); 2.1–2.3 (m, 2 H, P—CH₂); 2.5–2.7 (m, 2 H, N—CH₂); 3.71 (q, 1 H, N—CH); 7.1–7.4 (m, 15 H, Aromaten-H). C₂₂H₂₄NP (333.4) Ber. C, 79.25; H, 7.26; N, 4.20. Gef. C, 79.04; H, 7.37; N, 3.99.

Diphenyl-[(1S,2R,3R)-pinan-3-yl]-methylamino)-ethyl]-phosphin 18

Kathodische Spaltung. Die Lösung von 5 g (9.0 mmol) des Phosphoniumsalzes 7 mit $[\alpha]_D = +16.1^\circ$ in 150 ml Methanol wird 80 min lang elektrolysiert. Ausb. 2.6 g (76%) der Verbindung 18. Sdp._{0.01} 190–200°C, $[\alpha]_D = +30.3^\circ$, c = 1.256 (MeOH). C₂₅H₃₄NP (379.5) Ber. C, 79.12; H, 9.03; N, 3.69. Gef. C, 78.87; H, 9.12; N, 3.45.

Spaltung mit Lithiumamalgam. 5 g (9.0 mmol) des Phosphoniumsalzes 7, gelöst in 150 ml Isopropylalkohol werden mit 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg im Laufe von 25 min bei Raumtemp. reduktiv gespalten. Ausb. 2.2 g (64%) der Verbindung 18. Sdp._{0.01} 190°C, $[\alpha]_D = +27.51^\circ$, c = 1.054 (MeOH). IR (NaCl): 3280 (NH), 3060, 2900, 2800, 1600, 1580, 1470, 1450, 1430, 1380, 1365, 1120, 1095, 1030, 1000, 740, 700 cm⁻¹.

Diphenyl-[(?)2-((R)-1-phenyl-ethylamino)-propyl]-phosphin 16 (R)₁

Kathodische Spaltung. Die Lösung von 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes 12 (R)₁ mit $[\alpha]_D = +43.5^\circ$ in 150 ml Methanol ergibt nach einer Elektrolysezeit von 120 min 2.5 g (75%) der Verbindung 16 (R)₁. Sdp._{0.01} 150–60°C, $[\alpha]_D = +7.05^\circ$, c = 1.338 (MeOH).

Spaltung mit Lithiumamalgam. 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes 12 (R)₁ in 150 ml Isopropylalkohol werden mit 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg im Laufe von 20 min bei Raumtemp. reduktiv gespalten. Ausb. 2.95 g (88%) der Verbindung 16 (R)₁. Sdp._{0.02} 150–60°C, $[\alpha]_D = +4.4^\circ$, c = 1.360 (MeOH). IR (NaCl): 3290 (NH), 3070, 3030, 2970, 2940, 2900, 2870, 1600, 1585, 1495, 1480, 1450, 1435, 1370, 1330, 1310, 1275, 1210, 1140, 1120, 1070, 1030, 1000, 820, 765, 750, 700 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.1 (d, 3 H, P—CH₂—CH—CH₃); 1.29 (d, 3 H, N—CH—CH₃); 1.71 (s, 1 H, NH); 2.0–2.2 (m, 2 H, P—CH₂); 2.4–2.6 (m, 1 H, P—CH₂—CH); 3.84 (q, 1 H, N—CH); 7.1–7.5 (m, 15 H, Aromaten-H). C₂₃H₂₆NP (347.4) Ber. C, 79.51; H, 7.52; N, 4.02. Gef. C, 79.36; H, 7.68; N, 3.59.

Diphenyl-[(?)2-((R)-1-phenyl-ethylamino)-propyl]-phosphin 16 (R)₂

Kathodische Spaltung. Nach einer Elektrolysezeit von 80 min erhält man aus 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes 12 (R)₂ mit $[\alpha]_D = -0.1^\circ$ in 150 ml Methanol 2.68 g (80%) der Verbindung 16 (R)₂.

Sdp._{0.01} 160°, $[\alpha]_D = +60.2^\circ$, c = 1.45 (MeOH). $C_{23}H_{26}NP$ (347.4) Ber. C, 79.51; H, 7.52; N, 4.02. Gef. C, 80.29; H, 7.79; N, 3.80.

Spaltung mit Lithiumamalgam. Zur Lösung von 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes **12 (R)₂** in 150 ml Isopropylalkohol werden 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg gegeben und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 3.02 g (90%) der Verbindung **16 (R)₂**, Sdp._{0.01} 150–60°C, $[\alpha]_D = +67.0^\circ$, c = 1.28 (MeOH). IR (NaCl): 3290 (NH), 3060, 3020, 2970, 2920, 2860, 1600, 1580, 1490, 1480, 1450, 1430, 1370, 1120, 1095, 1070, 1030, 760, 740, 700 cm^{-1} . ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.07\text{--}1.33$ (4d, überlagert CH₃); 1.6 (s, 1 H, NH); 2.1–2.2 (m, 2 H, P—CH₂); 2.3–2.8 (m, 1 H, P—CH₂—CH); 3.6–3.9 (m, 1 H, N—CH, 2 Quartets überlagert); 7.1–7.5 (m, 15 H, Aromaten-H).

Diphenyl-[((?)²-((S*)-1-phenyl-ethylamino)-propyl]-phosphin **16 (S)₂***

Kathodische Spaltung. 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes **12 (S)₂** mit $[\alpha]_D = -46^\circ$, gelöst in 150 ml Methanol werden 90 min lang elektrolysiert. Ausb. 2.2 g (66%) der Verbindung **16 (S)₂**, Sdp._{0.01} 153°C, $[\alpha]_D = -3.04^\circ$, c = 1.308 (MeOH).

Spaltung mit Lithiumamalgam. Zur Lösung von 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes **12 (S)₂** in 150 ml Isopropylalkohol werden 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 2.9 g (87%) der Verbindung **16 (S)₂**, Sdp._{0.01} 160°C, $[\alpha]_D = -4.0^\circ$, c = 1.5 (MeOH). IR (NaCl): 3280 (NH), 3060, 3020, 2920, 2860, 1600, 1580, 1475, 1450, 1430, 1370, 1120, 1095, 1030, 760, 740, 700 cm^{-1} . ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.11$ (d, 3 H, P—CH₂—CH—CH₃); 1.29 (d, 3 H, N—CH—CH₃); 2.07–2.17 (m, 2 H, P—CH₂—CH); 2.2–2.7 (m, 1 H, P—CH₂—CH); 3.7–3.9 (q, 1 H, N—CH); 7.2–7.4 (m, 14 H, Aromaten-H). $C_{23}H_{26}NP$ (347.4) Ber. C, 79.51; H, 7.52; N, 4.02. Gef. C, 79.30; H, 7.71; N, 3.78.

Diphenyl-[((?)²-((S*)-1-phenyl-ethylamino)-propyl]-phosphin **16 (S)₂***

Kathodische Spaltung. 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes **12 (S)₂** mit $[\alpha]_D = +0.5^\circ$, gelöst in 150 ml Methanol werden 120 min lang elektrolysiert. Ausb. 2.78 g (83%) der Verbindung **16 (S)₂**, Sdp._{0.01} 160°C, $[\alpha]_D = -68.5^\circ$, c = 1.256 (MeOH).

Spaltung mit Lithiumamalgam. Zur Lösung von 5 g (10 mmol) des Phosphoniumsalzes **12 (S)₂** in 150 ml Isopropylalkohol werden 175 mg (25 mmol) Lithium in 25 g Li/Hg gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 3.15 g (94%) der Verbindung **12 (S)₂**, Sdp._{0.01} 160°C, $[\alpha]_D = -73.0^\circ$, c = 1.52 (MeOH). IR (NaCl): 3280 (NH), 3050, 3010, 2950, 2910, 2850, 1600, 1580, 1485, 1470, 1450, 1430, 1375, 1325, 1300, 1270, 1205, 1140, 1115, 1090, 1060, 1020, 1000, 760, 735, 695 cm^{-1} . ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.07\text{--}1.33$ (m, 6 H, CH₃); 1.59 (s, 1 H, NH); 1.9–2.1 (m, 2 H, P—CH₂); 2.14–2.67 (m, 1 H, P—CH₂—CH); 3.67–3.89 (m, 1 H, 2q überlagert); 7.0–7.5 (m, 15 H, Aromaten-H). $C_{23}H_{26}NP$ (347.4) Ber. C, 79.51; H, 7.52; N, 4.02. Gef. C, 80.12; H, 7.77; N, 3.96.

Diphenyl-[((?)²-[(1S,2R,3R)*-pinan-3-yl]-methylamino]-propyl]-phosphin **19***

Kathodische Spaltung. 5 g (9 mmol) des Phosphoniumsalzes **13a** mit $[\alpha]_D = +15.6^\circ$, gelöst in 150 ml Methanol werden 120 min lang elektrolysiert. Ausb. 1.7 g (49%) der Verbindung **19**, Sdp._{0.01} 155–70°C, $[\alpha]_D = +27.5^\circ$, c = 1.28 (MeOH). 2.2 g (44%) der Verbindung **13a** mit $[\alpha]_D = +22.0^\circ$ werden zurückisoliert.

Spaltung mit Lithiumamalgam. Zur Lösung von 5 g (9 mmol) des Phosphoniumsalzes **13a** in 150 ml Isopropylalkohol werden 140 mg (20 mmol) Lithium in 20 g Li/Hg gegeben und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 2.7 g (78%) der Verbindung **19**, Sdp._{0.01} 160–70°C, $[\alpha]_D = +13.6^\circ$, c = 1.452 (MeOH). IR (NaCl): 3280 (NH), 3050, 3000, 2950, 2900, 2800, 1580, 1470, 1450, 1430, 1380, 1370, 1180, 1120, 1090, 1060, 1025, 760, 700 cm^{-1} . $C_{26}H_{36}NP$ (393.6) Ber. C, 79.35; H, 9.22; N, 3.56. Gef. C, 79.00; H, 9.35; N, 3.40.

Versuche zur Darstellung von Ni(O)- und Pd(O)-Komplexen mit β -Dimethylaminoethyl-diphenyl-phosphin als Ligand

*Bis-[*1,2*(diphenylphosphino)ethylen]-nickel(O) **21** (M = Ni).* Eine Lösung von 1 g (1.6 mmol) Ethylen-1,2-bis(diphenylphosphin)nickelbromid [$Ni(PC_2P)Br_2$], 0.488 g (1.9 mmol) β -Dimethylaminoethyl-diphenylphosphin und 1.6 g Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Leitsalz in ca. 150 ml absol. Acetonitril werden unter Argon mit einer Außenspannung von 60 V, 0.1 A ca. 60 min elektrolysiert.¹³ Der

gelbe, kristalline autoxidable Nickel(O)Komplex **21** fällt aus und wird isoliert. Ausb. 0.48 g (70%), Schmp. 220–6°C, Lit.¹³ 244°C. Unter den gleichen Bedingungen werden 1 g (1.6 mmol) Ethylen-1,2-bis(diphenylphosphin)nickelbromid [$\text{Ni}(\text{PC}_2\text{P})\text{Br}_2$] mit 0.54 g (1.9 mmol) β -Diethylaminoethyl-diphenylphosphin kathodisch umgesetzt. Der Ni(O)-Komplex schmilzt bei 234–38°C, Ausb. 0.42 g (62%).

*Bis[-1,2(diphenylphosphino)ethylen]-palladium(O) **21** ($M = \text{Pd}$).* Analog wird eine Lösung von 0.8 g (1.4 mmol) $\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2$, 0.36 g (1.4 mmol) β -Dimethylaminoethyl-diphenylphosphin und 1.6 g TBAB als Leitsalz 45 min lang kathodisch reduziert. Ausb. 0.22 g (55%), Schmp. 215–20°C, Lit.¹³ 220°C u.Z. $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{PPd}$ (903.3) Ber. C, 69.15; H, 5.36. Gef. C, 68.90; H, 5.57. 0.8 g (1.4 mmol) $\text{Pd}(\text{PC}_2\text{P})\text{Cl}_2$ werden zusammen mit 0.4 g (1.4 mmol) β -Diethylamino-ethyl-diphenylphosphin in 100 ml absol. Acetonitril und 50 ml absol. Dimethylformamid elektrolysiert. Schmp. 219–25°C, Ausb. 0.24 g (60%). $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{PPd}$ (903.3) Ber. C, 69.15; H, 5.36. Gef. C, 69.11; H, 5.48.

Homogenhydrierungen. In einem Mahan-Gefäß werden 22 mg ($0.5 \cdot 10^{-4}$ mol) an Rhodium-Hexadien-Komplex⁴⁰ vorgelegt und nacheinander 40 ml absol. Lösungsmittel, der Co-Katalysator und 0.8 ml Hexen-1 über eine Siliconmembran eingespritzt. Der Wasserstoffverbrauch wird an einer Gasbürette abgelesen.

Induktionsversuche. In einem Mahan-Gefäß werden unter Wasserstoff 22 mg ($0.5 \cdot 10^{-4}$ mol) Rhodium-Hexadien-Komplex zusammen mit 1 g *Z*-*N*-Benzoyl oder *Z*-*N*-Acetylaminooimtsäure vorgelegt. Anschließend werden 40 ml absol. Methanol und der Co-Katalysator eingespritzt. Die goldgelbe Lösung wird über eine Metallkanüle in einen Druckautoklaven gesaugt und bei 50°C, 12 atü Wasserstoffdruck in ca. 16 h hydriert. In allen Fällen wird eine klare, gelbe Lösung erhalten, aus der kein elementares Rhodium abgeschieden worden war. Es wird wie beschrieben^{7,41} aufgearbeitet.

(a) 22 mg (10^{-4} mol) Rh-Hexadien-Komplex werden in 40 ml absol. Ethanol mit 75.9 mg ($2 \cdot 10^{-4}$ mol) der Verbindung **18** als Co-Katalysator $[\alpha]_D = +27.5^\circ$ und 1 g der prochiralen Komponente umgesetzt. *N*-Benzoyl-Phenylalanin: Ausb. 0.755 g (75%), $[\alpha]_D = -0.93^\circ$, op 2.4%. *N*-Acetyl-phenylalanin: Ausb. 0.818 g (81%), $[\alpha]_D = -1.61^\circ$, op 3.5%.

(b) 22 mg (10^{-4} mol) Rh-Hexadien-Komplex werden in 40 ml absol. Ethanol mit 55.5 mg ($1.6 \cdot 10^{-4}$ mol) der Verbindung **16** (S), als Co-Katalysator, $[\alpha]_D = -6.04^\circ$, umgesetzt. *N*-Benzoylphenylalanin: Ausb. 0.695 (69%), $[\alpha]_D = +1.93^\circ$, op 4.8%. *N*-Acetylphenylalanin: Ausb. 0.788 g (78%), $[\alpha]_D = +2.02^\circ$, op 4.4%.

(c) 22 mg (10^{-4} mol) Rh-Hexadien-Komplex werden in 40 ml absol. Ethanol mit 66.91 mg ($1.7 \cdot 10^{-4}$ mol) der Verbindung **19** als Co-Katalysator, $[\alpha]_D = +27.5^\circ$, umgesetzt. *N*-Benzoylphenylalanin: Aus. 0.735 g (73%), $[\alpha]_D = -1.37^\circ$, op 3.4%. *N*-Acetylphenylalanin: Ausb. 0.767 g (76%), $[\alpha]_D = -1.43^\circ$, op 3.1%.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer elektrochemischen Untersuchungen.

LITERATUR

104. Mitteil. L. Horner und K. H. Dickerhof, *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
2. M. C. Baird, J. T. Magne, J. A. Osborn und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, 1347 (1967).
3. W. Levason und C. A. McAuliffe, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry," **14** (1972) Academic Press, New York.
4. J. D. Morrison, W. F. Masler und M. K. Neuberg, "Advances in Catalysis 25," Academic Press, New York, San Francisco, London, 81–124 (1976).
5. L. Horner, *Kontakte (Merck)*, 3/79, 3 (1979); 1/80, 37 (1980).
6. V. Caplar, G. Comisso und V. Sunjik, *Synthesis*, 85 (1981).
7. H. B. Kagan und T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6429 (1972).
8. H. Brunner, *Kontakte (Merck)*, 3/81, 3 (1981).
9. W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard und D. J. Weinkauf, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2567 (1975).
10. G. Pilloni, G. Zotti und M. Martelli, *Electroanal. Chem.*, **50**, 295 (1974).
11. M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti und S. Daolio, *Inorg. Chim. Acta*, **11**, 155 (1974).
12. D. Montanzon, R. Poilblanc, P. Lemoine und M. Gross, *Electrochim. Acta*, **23**, 1247 (1978).

13. L. Horner, K. H. Dickerhof und J. Mathias, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 349 (1981).
14. L. Horner und B. Schlotthauer, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 155 (1978).
15. T. Hayashi, M. Fukushima, M. Koniski und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 79 (1980).
16. M. Kumada, *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 669 (1980).
17. R. Kolodny, T. L. Morris und R. C. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 328 (1973).
18. L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 189 (1983).
19. L. Horner und G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **14**, 253 (1983).
20. M. I. Kabachnik, E. N. Tsvetkov und Ch. Zhun-Yui, *Z. Obshch. Khim.*, **32**, (10), 3340 (1962).
21. M. I. Kabachnik, T. Ya Medved, Yu. M. Polikarpov und K. S. Yudina, *Jzv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **9**, 1584 (1962).
22. R. B. King und P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5191 (1969); **93**, 4158 (1971).
23. G. Märkl und B. Merkl, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4459 (1981).
24. P. T. Keough und M. Grayson, *J. Org. Chem.*, **29**, 631 (1964).
25. E. E. Schweizer und R. D. Bach, *J. Org. Chem.*, **29**, 1746 (1964).
26. J. R. Shutt und S. Trippett, *J. Chem. Soc., (C)* **1969**, 2038.
27. D. Seyferth und J. Fogel, *J. Organomet. Chem.*, **5-6**, 205 (1966).
28. H. Bestmann, O. Kratzer und S. Simon, *Chem. Ber.*, **95**, 2750 (1962).
29. L. Horner, I. Ertel, H.-D. Ruprecht und O. Belovsky, *Chem. Ber.*, **103**, 1582 (1970).
30. L. Horner und J. Haufe, *J. Electroanal. Chem.*, **20**, 245 (1969).
31. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1163, 1332 (1982).
32. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Acta Chem. Scand. Ser. B. Reg. No. B* (1997), im Druck.
33. L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 301 (1982).
34. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, H. Hoffmann und P. Beck, *Tetrahedron Lett.*, **3**, 161 (1961).
35. H. Kunz, Dissertation Mainz, 118 (1969).
36. M. Brenner und W. Huber, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1109 (1953).
37. R. R. Burtner, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2578 (1949).
38. G. A. C. Gough und H. King, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2436.
39. R. A. Kolodny, T. L. Morris und R. C. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973** (3), 328.
40. G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, **99**, 3602 (1966).
41. N. D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6262 (1977).