

Asymmetrische Katalysen, 14<sup>1)</sup>

## Enantioselektive Hydrosilylierung prochiraler Ketone mit Rh- und Pt-Komplexen optisch aktiver N-Chelatliganden

Henri Brunner\*, Barbara Reiter und Georg Riepl

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 23. Juni 1983

N-Chelatliganden mit seitlichem Chiralitätszentrum, die von optisch aktiven primären Aminen, Aminosäuren und Aminosäurederivaten stammen, katalysieren in Rh- und Pt-Komplexen die enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon, Benzylmethylketon und *tert*-Butylmethylketon mit Diphenyl- und 1-Naphthylphenylsilan. Die Ketone werden dabei in die entsprechenden Silylether übergeführt, deren Hydrolyse die Alkohole 1-Phenylethanol, 1-Phenyl-2-propanol und 3,3-Dimethyl-2-butanol ergibt. 37 N-Liganden **1–37** mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (**I**) und  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**XX**) sowie 21 isolierte Komplexe **II–XIX** und **XXI–XXIII** werden getestet. Die besten optischen Induktionen übertreffen die mit den bisher verwendeten optisch aktiven Phosphor-haltigen Katalysatoren erreichbaren erheblich.

Asymmetric Catalyses, 14<sup>1)</sup>

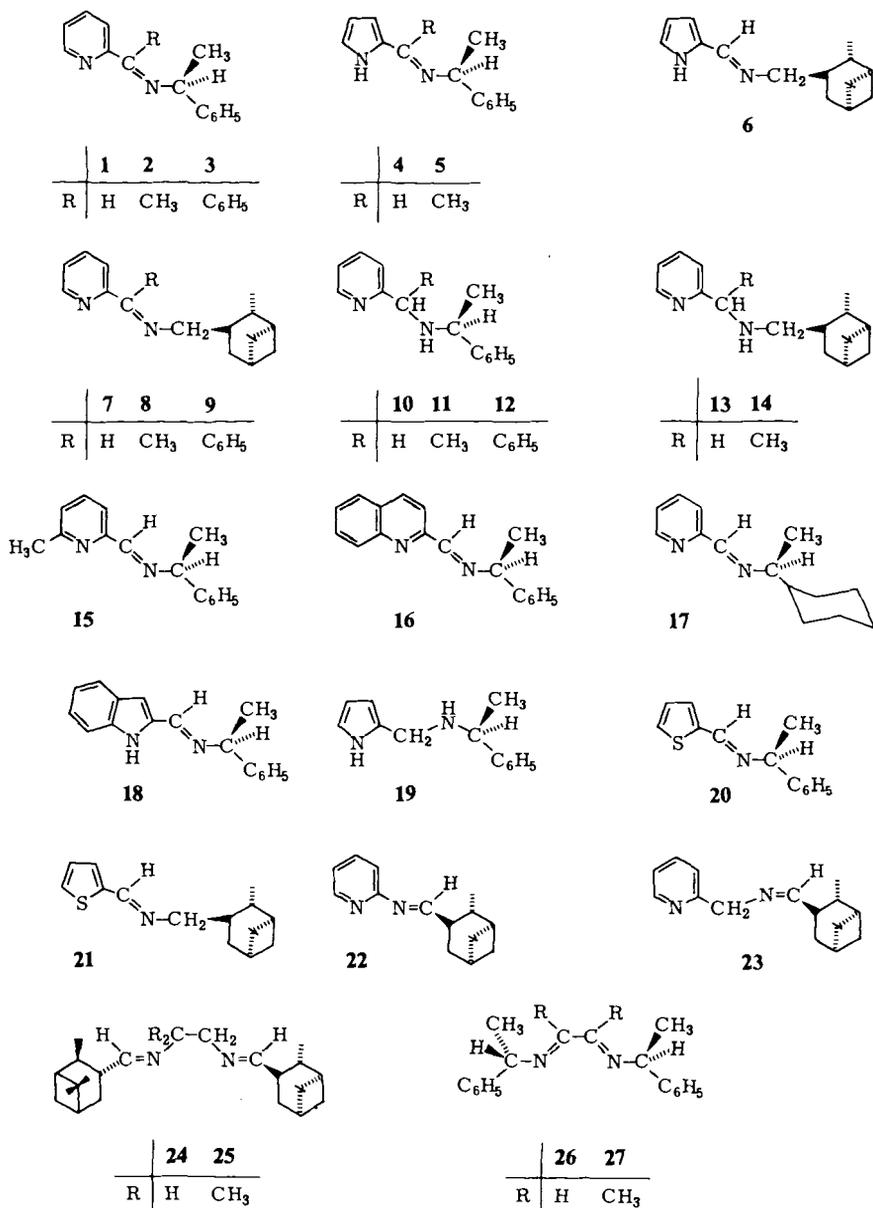
### Enantioselective Hydrosilylation of Prochiral Ketones with Rh- and Pt-Complexes of Optically Active N-Chelate Ligands

N-chelate ligands with a lateral chiral center, which derive from optically active primary amines, amino acids, and amino acid derivatives, catalyze in Rh and Pt complexes the enantioselective hydrosilylation of acetophenone, benzyl methyl ketone, and *tert*-butyl methyl ketone with diphenyl- and 1-naphthylphenylsilane. The ketones are transformed into the corresponding silyl ethers which on hydrolysis yield the alcohols 1-phenylethanol, 1-phenyl-2-propanol and 3,3-dimethyl-2-butanol. 37 N ligands **1–37** with  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (**I**) and  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**XX**) as well as 21 isolated complexes **II–XIX** and **XXI–XXIII** are tested. The best optical inductions exceed considerably those which were obtained with optically active phosphane containing catalysts used up to now.

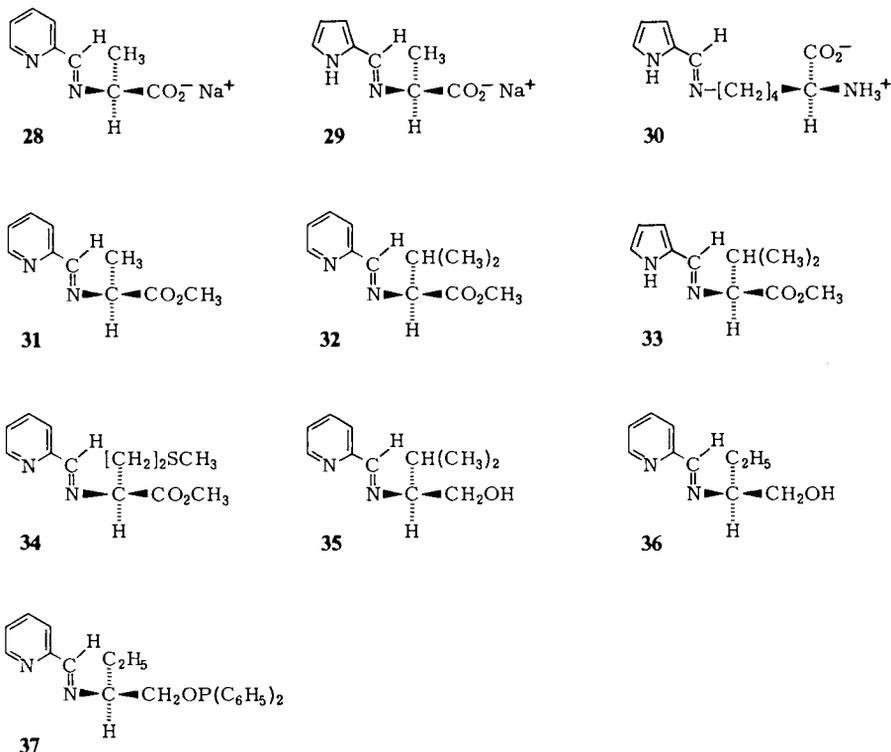
Wilkinson-Katalysatoren katalysieren die Hydrierung von Ketonen wie Acetophenon nicht oder nur nach Zusatz von Triethylamin und bei relativ hohen Drucken<sup>2,3)</sup>. Nur wenige kationische Rhodium-Komplexe katalysieren die Reaktionen bereits bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck<sup>4–8)</sup>. Dagegen sind Rhodium- und Platin-Komplexe bei der Hydrosilylierung von Ketonen schon unter milden Bedingungen katalytisch aktiv. Da die entstehenden Alkoxysilane leicht zu den entsprechenden Alkoholen hydrolysiert werden können, kann die Hydrosilylierung als Ergänzung der Hydrierung betrachtet werden<sup>7–12)</sup>.

Seit den ersten asymmetrischen Keton-Hydrosilylierungen<sup>11)</sup> wurden die verschiedensten prochiralen Substrate, Silane und optisch aktiven Katalysatoren getestet<sup>7-12)</sup>. Die in der Übergangsmetall-katalysierten asymmetrischen Keton-Hydrosilylierung bisher verwendeten Liganden waren dabei ausnahmslos optisch aktive Phosphor-Liganden.

Schema 1



Schema 1 (Fortsetzung)



Es war daher überraschend, als wir fanden<sup>13)</sup>, daß Rh- und Pt-Komplexe mit optisch aktiven Stickstoff-Liganden, wie Pyridinimine, aktive homogene asymmetrische Hydrosilylierungskatalysatoren sind.

Wir beschreiben im folgenden unsere Ergebnisse über die enantioselective Hydrosilylierung der prochiralen Ketone Acetophenon, Benzylmethylketon und *tert*-Butylmethylketon mit Diphenylsilan mit in-situ-Katalysatoren aus den Prokatalysatoren  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (I) bzw.  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (XX) und den optisch aktiven Liganden 1–37 sowie mit den isolierten stöchiometrischen Komplexen II–XIX und XXI–XXIII<sup>14)</sup>. Die Bedeutung dieser Untersuchungen liegt darin, daß die asymmetrische Hydrosilylierung von den teuren und schwer synthetisierbaren optisch aktiven P-Liganden auf billige, einfach darstellbare optisch aktive N-Liganden ausgedehnt werden kann. Darüber hinaus gelang es, mit den neuen Katalysatorsystemen die bisher von Rh/Phosphan-Systemen gehaltenen „Rekorde“ für die enantioselective Hydrosilylierung mit Diphenylsilan zu verbessern, so für Acetophenon von 55<sup>15)</sup> auf 78%, für Benzylmethylketon von 15<sup>16)</sup> auf 57% und für *tert*-Butylmethylketon von 41<sup>17)</sup> auf 69%.

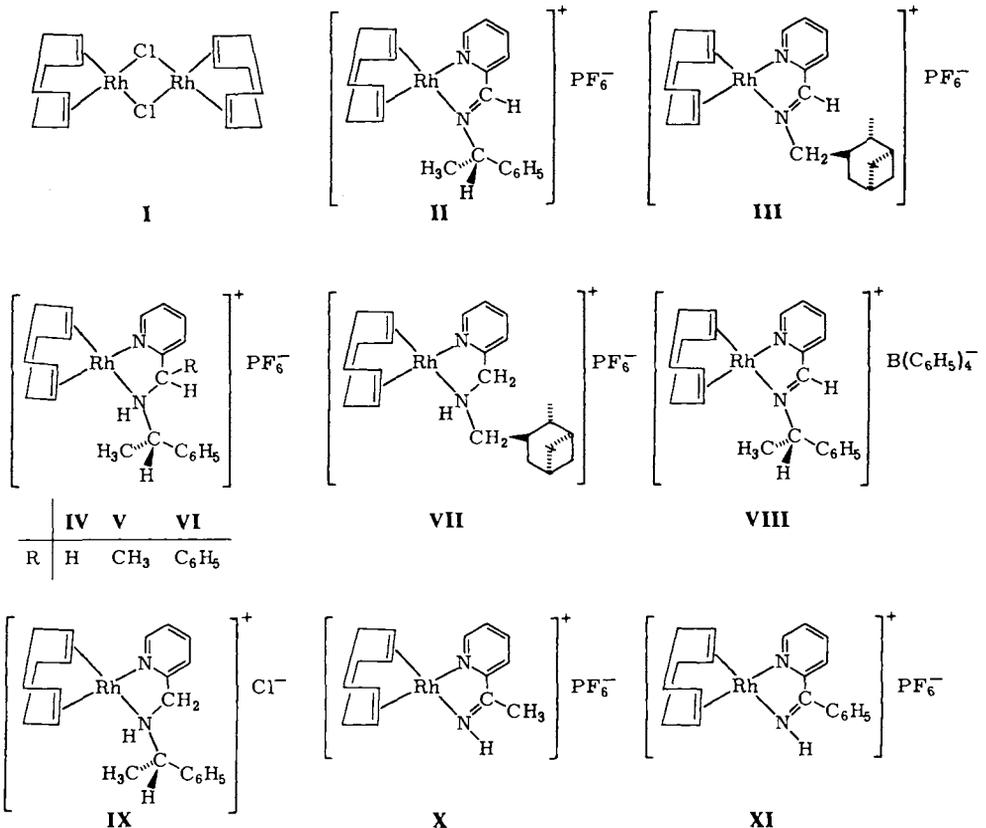
Dieser Überlegenheit der neuen N-Liganden gegenüber den bisher verwendeten P-Liganden dürfte die unterschiedliche Art der Chiralitätsübertragung auf die Koordinationsstellen am Metallatom zugrunde liegen, an denen die prochiralen Substrate in

die chiralen Produkte übergeführt werden. Diese Chiralitätsübertragung erfolgt bei den P-Liganden mit Hilfe eines Überträgers, meist zwei Phenylringe an einem P-Atom in chiraler Anordnung, in den neuen N-Liganden dagegen direkt vom seitlichen Chiralitätszentrum am koordinierten N-Atom auf die katalytisch aktiven Koordinationsstellen des Metallatoms<sup>18</sup>. Die seitlichen Asymmetriezentren in den Chelatliganden **1–37** leiten sich von 11 verschiedenen optisch aktiven Verbindungen mit NH<sub>2</sub>-Gruppierung ab. Grundsätzlich kann somit das gesamte Potential der eine optisch aktive primäre Aminogruppe enthaltenden Verbindung in die hier beschriebene neue Variante der enantioselektiven Hydrosilylierung eingesetzt werden.

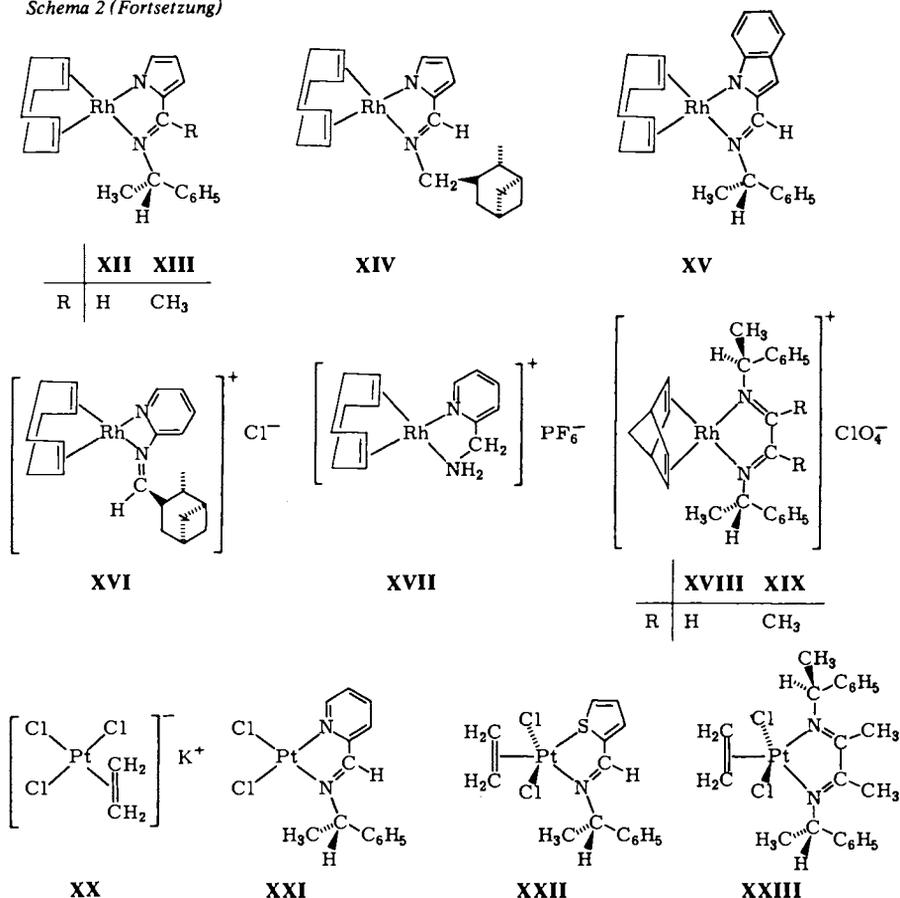
### Die Liganden **1–37** und die Komplexe **II–XIX** und **XXI–XXIII**

Die optisch aktiven Verbindungen **1–37** wurden durch Schiffbasen-Kondensation von Aldehyden mit primären Aminen, Aminosäuren und Aminosäurederivaten dargestellt. Teilweise wurden die erhaltenen Imine mit NaBH<sub>4</sub> zu den entsprechenden Aminen reduziert.

Schema 2



## Schema 2 (Fortsetzung)



Viele der Verbindungen 1–37 wurden als optisch aktive Liganden zusammen mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (I) und  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (XX) in die enantioselektive Hydrosilylierung von prochiralen Ketonen mit Diphenylsilan eingesetzt. Da I und XX bei der Hydrosilylierung selbst katalytisch aktiv sind, teilweise sogar aktiver als die nach Zugabe der optisch aktiven Stickstoffliganden entstehenden Komplexe, mußte sichergestellt sein, daß nicht freies I und XX die Katalysergebnisse beeinflussen. Daher wurden die stöchiometrischen Komplexe  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Ligand}]^+\text{X}^-$ ,  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Ligand}]$ ,  $[\text{PtCl}_2\text{Ligand}]$  und  $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ligand}]$  (II–XIX und XXI–XXIII) dargestellt und hinsichtlich ihrer Bildungsgeschwindigkeiten und Eigenschaften untersucht.

Die Pyridinimine und -amine 1–3, 7–17, 22, 23 und die Thiophenimine 20, 21 reagieren mit I, sichtbar an der schnellen Farbänderung und der raschen Auflösung in Methanol, zu den Salzen  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Ligand}]^+\text{Cl}^-$ , die durch Umfällung in die  $\text{PF}_6^-$ - oder  $\text{BPh}_4^-$ -Salze umgewandelt werden können. Ähnlich verhalten sich die Pyridinimine 28, 31, 32, 34 und 37, deren Komplexe ohne weitere Charakterisierung in die

Hydrosilylierungen eingesetzt wurden. Von den Iminen **24**–**27** reagieren zwar **24**, **25**, nicht jedoch **26**, **27** mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ . Mit  $[\text{Rh}(\text{NBD})\text{acac}]$ , NBD = Norbornadien, acac = Acetylacetonat, dagegen ergeben **26**, **27** die entsprechenden Komplexe **XVIII** und **XIX**. Die Komplexe **II**–**XI**, **XVI**–**XIX** bilden dunkelrote bis gelbrote Kristalle, von denen die meisten im festen Zustand luft- und lagerstabil sind<sup>19)</sup>. Die Komplexe mit den 6-Methylpyridin- und Chinolin-Liganden **15**, **16** sind dagegen deutlich instabiler.

Im Gegensatz zu den von 2-Pyridincarbaldehyd abgeleiteten Iminen **1** und **7** konnten bei den von 2-Acetylpyridin und 2-Benzoylpyridin abgeleiteten Iminen die erwarteten Komplexe nicht isoliert werden. Unabhängig davon, ob die Liganden **2** oder **8** bzw. **3** oder **9** eingesetzt wurden, entstanden die Verbindungen **X** bzw. **XI** unter Spaltung der =N–C\*-Bindung, wobei der optisch aktive Rest am N-Atom verlorengeht. Ähnlich wird **23** bei der Komplexbildung zu **XVII** fragmentiert.

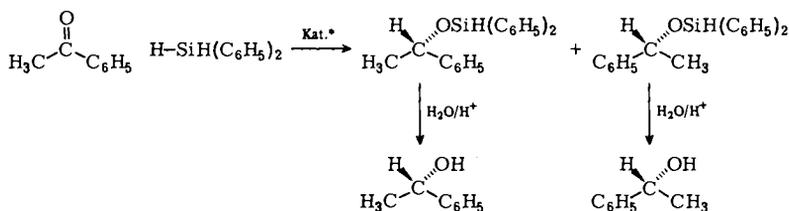
Die Pyrrolderivate **4**–**6**, **29**, **30**, **33** und das Indolderivat **18** reagieren erst nach Abspaltung des NH-Protons mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  unter Bildung von Neutralkomplexen des Typs  $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Ligand})$ . Isoliert wurden die gelben bis orangefarbenen Pyrrol-Derivate **XII**–**XIV**, von denen **XII** durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert ist<sup>20)</sup>. Wiederum ist das Indolderivat **XV** wesentlich instabiler als die Pyrrolderivate.

Aus Zeise-Salz, **XX**, wurden mit **1**, **20**, **27** die vier- bzw. fünffach koordinierten Komplexe **XXI**–**XXIII** isoliert<sup>21–23)</sup>.

### Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan

Um die neuen enantioselektiven Katalysatoren mit den bisher verwendeten vergleichen zu können, wurde auf das häufig untersuchte Modellsystem Acetophenon/Diphenylsilan (Schema 3) zurückgegriffen<sup>7–12, 15–17, 24–28)</sup>. Der bei der katalytischen Addition der Si–H-Bindung an die C=O-Bindung entstehende Silylether wird anschließend sauer zu 1-Phenylethanol hydrolysiert<sup>13)</sup>.

Schema 3



Die isolierten Komplexe **II**–**XV** sind zwar in der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan katalytisch aktiv, die erreichbaren optischen Induktionen sind jedoch gering (Tab. 2, Nr. 1,7,9; Tab. 4, Nr. 7–10). Durch Verwendung eines Ligandenüberschusses, Erhöhung der Katalysatorkonzentration, Zusatz von Lösungsmitteln oder von Salzen mit koordinierenden Anionen und Temperaturniedrigung läßt sich die optische Induktion jedoch erheblich steigern.

### Einfluß des Rh/Ligand- und des Rh/Substrat-Verhältnisses auf die optische Induktion

Die optische Induktion im System I/1 erwies sich unter konstanten Versuchsbedingungen in überraschend hohem Maße abhängig vom Rh/Ligand-Verhältnis. Bei einem 1:1-Verhältnis wird der (-)-Alkohol mit 1.8% ee bevorzugt gebildet, bei einem 1:2-Verhältnis der (+)-Alkohol mit 2% (Abb. 1). Mit steigendem Ligandenüberschuß steigt die optische Induktion nahezu linear an, bis bei einem Verhältnis von Rh/Ligand = 1:15 eine gewisse Sättigung von etwa 50% ee erreicht wird, die durch weitere Erhöhung des Rh/Ligand-Verhältnisses nicht mehr merklich zu steigern ist.

Ligandenüberschuß erwies sich bei allen aus I hergestellten in-situ-Katalysatoren als günstig, wenn auch das „Sättigungsplateau“ manchmal eher erreicht wird als bei I/1, z. B. bei I/2 und I/3 (Tab. 1, Nr. 5, 6, 8, 9). Mit den Aminen 10–14 lassen sich mittlere Induktionen nur in den Systemen I/10 und I/11 erreichen (Tab. 1, Nr. 18–23).

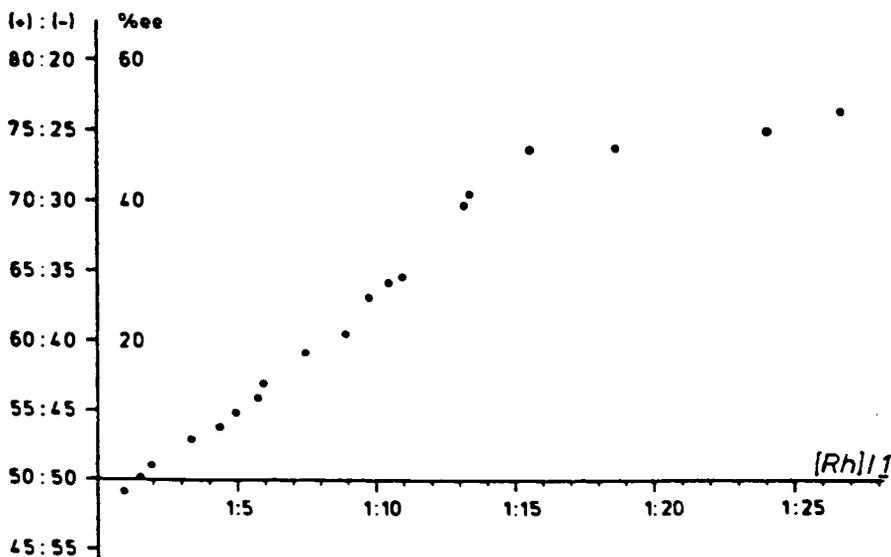


Abb. 1. Hydrosilylierung von 2.0 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel. Katalysator I (20 mg), steigendes Rh/I-Verhältnis. Reaktionstemperatur 0 → 25°C, 50 h, 50–90% Hydrosilylierung<sup>13,14)</sup>

Obwohl durch Isolierung der Komplexe X und XI nachgewiesen wurde, daß bei der Komplexbildung von I mit den Liganden 2, 3, 8 und 9 eine Abspaltung des optisch aktiven Restes erfolgt, können bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan optische Induktionen bis zu 63% erzielt werden, wenn die Liganden in größerem Überschuß eingesetzt werden (Tab. 1, Nr. 5–10, 15–17; Tab. 2, Nr. 4–6).

Bemerkenswert ist der große Einfluß der Substituenten am Azomethin-C-Atom in der Ligandenreihe 1 → 2 → 3 auf die optische Induktion. Obwohl sich alle drei Schiffbasen von (S)-(-)-1-Phenylethylamin ableiten, überwiegt für 1 (R = H) im gebildeten 1-Phenylethanol die R-Form mit 47%, für 2 (R = CH<sub>3</sub>) S mit 9% und für 3 (R =

Tab. 1. Hydrosilylierung von 2.0 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel. Katalysator 1/1–3, 7–14. Variation des Rh:Ligand- und Rh:Acetophenon-Verhältnisses. Reaktionstemperatur 0 → 25°C<sup>13,14</sup> (o. R. = optische Reinheit)

Nr.	Ligand	Rh/ Ligand	Rh/ Keton	t (h)	% Hydro- silylier.	% o. R.
1	1	1:19	1:420	66	16	22.9 (R)
2	1	1:19	1:210	48	82	47.3 (R)
3	1	1:13	1:110	41	96	57.3 (R)
4	1	1:6	1:50	45	97	56.3 (R)
5	2	1:5	1:210	20	74	8.7 (S)
6	2	1:10	1:210	68	66	8.9 (S)
7	2	1:10	1:100	40	72	9.1 (S)
8	3	1:10	1:210	48	77	18.3 (R)
9	3	1:18	1:210	68	73	18.1 (R)
10	3	1:9	1:100	40	85	21.2 (R)
11	7	1:10	1:420	45	69	21.8 (S)
12	7	1:5	1:210	114	61	30.7 (S)
13	7	1:10	1:210	47	64	53.0 (S)
14	7	1:9	1:100	48	99	78.8 (S)
15	8	1:10	1:210	69	83	35.7 (S)
16	9	1:6	1:210	43	96	55.8 (S)
17	9	1:6	1:100	45	96	63.2 (S)
18	10	1:1.3	1:210	41	63	3.4 (S)
19	10	1:10	1:210	43	57	21.7 (S)
20	11	1:9	1:210	93	63	38.5 (S)
21	12	1:7	1:210	45	72	3.1 (R)
22	13	1:10	1:210	69	70	4.3 (R)
23	14	1:8	1:210	45	82	9.7 (R)

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wiederum *R* mit 18% (Tab. 1, Nr. 2, 5, 6, 8, 9). Auch in der entsprechenden Reihe der reduzierten Schiffbasen 10–12 tritt ein Wechsel von *S* nach *R* beim Übergang von R = CH<sub>3</sub> nach R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> auf (Tab. 1, Nr. 19–21).

Durch Substitution am der NR\*-Gruppe benachbarten C-Atom läßt sich also die asymmetrische Hydrosilylierung effektiv steuern. Auch bei CpMo(CO)<sub>2</sub>thioamidato-Komplexen war eine starke Beeinflussung der Diastereomerengleichgewichte durch den Substituenten am C-Atom neben der NR\*-Gruppierung festgestellt worden<sup>29,30</sup>. Damit beginnen sich Parallelen zwischen asymmetrischer Katalyse und Modellkomplexen abzuzeichnen.

Bei Katalysatoren aus I und P,N-haltigen Liganden war ein Ansteigen der optischen Ausbeute mit abnehmender Katalysatorkonzentration beobachtet worden<sup>31</sup>). Bei den hier beschriebenen N-Liganden 1–37 nimmt umgekehrt mit zunehmender Katalysatorkonzentration die optische Ausbeute zu, bis auch hier eine „Sättigung“ erreicht wird (Tab. 1, Nr. 1–4, 6–8, 10–14, 16, 17). Dabei wird mit dem 2-Pyridincarbaldehyd-Derivat 7 von (–)-3-(Aminomethyl)pinan mit 78.8% ee die bisher höchste optische Induktion erreicht (Tab. 1, Nr. 14).

Die Rolle, die der Ligandenüberschuß spielt, wurde durch folgende Überlegungen und Versuche zu klären versucht. Zwei Koordinationsstellen des Rhodiumatoms werden für die Aktivierung der Silan-Komponente (oxidative Addition von Si–H) und ei-

Tab. 2. Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel. Katalysatoren: isolierte Komplexe **II**, **III**, **VIII–XI** mit und ohne Ligandenüberschuß. Reaktionstemperatur 0 → 25 °C<sup>13,14)</sup>

Nr.	Katalysator-system	Rh/ Ligand	Rh/ Keton	t (h)	% Hydro-silylier.	% o. R.
1	<b>II</b>	–	1:290	45	67	0
2	<b>II</b> + 1	1:14	1:240	90	46	5.2 (R)
3	<b>VIII</b> + 1	1:10	1:200	114	24	15.7 (R)
4	<b>X</b> + 2	1:11	1:250	89	50	2.2 (R)
5	<b>XI</b> + 3	1:4	1:370	67	61	11.3 (R)
6	<b>XI</b> + 3	1:13	1:370	23	67	30.7 (R)
7	<b>III</b>	–	1:260	45	83	0.2 (S)
8	<b>III</b> + 7	1:10	1:290	46	31	18.2 (S)
9	<b>IX</b>	–	1:240	70	68	1.9 (S)
10	<b>IX</b> + 10	1:4	1:230	45	69	21.2 (S)
11	<b>II</b> + 7	1:9	1:270	46	41	13.9 (S)
12	<b>III</b> + 1	1:12	1:290	46	13	1.7 (R)

ne Koordinationsstelle für die Bindung des Acetophenons benötigt. Geht man von einer oktaedrischen Koordination im Katalysator aus, so wären von den noch vorhandenen drei Koordinationsstellen zwei durch den Pyridinimin-Liganden besetzt, die sechste durch ein weiteres Ketonmolekül oder bei Verwendung polarer Lösungsmittel (Tab. 4) durch ein Solvensmolekül. Die kompetitive Verdrängung von Lösungsmittel- oder Substratmolekülen durch überschüssigen Liganden würde die beobachtete Steigerung der optischen Induktion erklären. Wäre dies die einzige Funktion des Ligandenüberschusses bei der Katalyse, so müßten die Systeme  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  mit x-fachem Ligandenüberschuß und  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Ligand}]^+ \text{X}^-$  mit  $(x-1)$ fachem Ligandenüberschuß zu denselben optischen Induktionen führen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie Tab. 2 zeigt. So steigert zwar bei Verwendung von **II** ein Überschuß an 1 die Induktion von 0 auf 5% (Tab. 2, Nr. 1, 2), nicht jedoch auf die 40%, die mit **I/1** erreicht werden (Abb. 1). **X**, bei dessen Bildung der 1-Phenylethylrest abgespalten wird, ergibt mit einem Überschuß an 2 ein R/S-Verhältnis von 51:49 (Tab. 2, Nr. 4) gegenüber 45:55 für **I/2** (Tab. 1, Nr. 5–7), und mit **XI/3** (Tab. 2, Nr. 5, 6) erhält man sogar wesentlich höhere Induktionen als mit **I/3** (Tab. 1, Nr. 8–10). Ein Überschuß an Ligand **10** dagegen ergibt mit **I** und **IX** die gleiche optische Induktion (Tab. 2, Nr. 10; Tab. 1, Nr. 19). „Kreuzungsexperimente“ (Tab. 2, Nr. 2, 8, 11, 12), bei denen ein stöchiometrischer Komplex mit einem Überschuß eines anderen Liganden eingesetzt wird, zeigen zwar signifikante Unterschiede zu Systemen, bei denen nur ein Ligand beteiligt ist, jedoch erlauben auch sie keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Natur der katalytischen Spezies.

### Salzeffekte, Temperatur- und Lösungsmiteleinflüsse

Zur Untersuchung der Frage, ob der Ersatz des  $\text{Cl}^-$ -Ions durch  $\text{PF}_6^-$  (Tab. 1, 2) Änderungen der optischen Induktion bewirkt, wurden den Hydrosilylierungsansätzen jeweils 100 mg  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Br}$  zugegeben. Diese Salzzusätze verschlechtern teilweise die optischen Induktionen (Tab. 3, Nr. 6, 12–14), teilweise sind sie ohne Einfluß

(Tab. 3, Nr. 1, 4, 8–11, 15, 16), teilweise verbessern sie die erreichbaren optischen Ausbeuten aber auch wesentlich (Tab. 3, Nr. 2, 3, 5, 7). Im System X/2 bewirkt Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Br}$  keine nennenswerte Veränderung, Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dagegen einen Anstieg der optischen Induktion von 2% (*R*) auf 32.8% (*S*), die höchste mit dem Liganden 2 erreichte Induktion (Tab. 2, Nr. 4; Tab. 3, Nr. 7, 8). Im Gegensatz dazu zeigt eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zugabe im System I/1 keine wesentliche Änderung, während  $\text{NH}_4\text{Br}$  die optische Induktion auf 46.4% anhebt (Abb. 1; Tab. 3, Nr. 1, 2).

Da die Acetophenon/Diphenylsilan-Mischungen die Rhodiumkomplexe und die Liganden vollständig lösen, wurden die meisten Hydrosilylierungen ohne Lösungsmittelzusatz durchgeführt. Benzolzugabe in den Systemen I/1 und I/7 erhöht den Umsatz

Tab. 3. Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel: Salzeffekte. Reaktionstemperatur  $0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$ <sup>13,14)</sup>

Nr.	Katalysator-system	Rh/ Ligand	Rh/ Keton	<i>t</i> (h)	% Hydro-silylier.	% o. R.
1	I + 1 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:6	1:210	89	74	18.6 ( <i>R</i> )
2	I + 1 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:6	1:210	91	96	46.4 ( <i>R</i> )
3	II + 1 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:7	1:240	48	54	23.6 ( <i>S</i> )
4	II + 1 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:7	1:240	45	59	1.3 ( <i>S</i> )
5	I + 2 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:5	1:210	114	70	13.6 ( <i>S</i> )
6	I + 2 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:5	1:210	48	76	0.2 ( <i>R</i> )
7	X + 2 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:11	1:500	42	58	32.8 ( <i>S</i> )
8	X + 2 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:10	1:500	48	73	1.2 ( <i>R</i> )
9	I + 3 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:9	1:210	43	83	24.1 ( <i>R</i> )
10	I + 3 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:9	1:200	41	87	22.1 ( <i>R</i> )
11	XI + 3 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:12	1:370	70	74	31.2 ( <i>R</i> )
12	XI + 3 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:12	1:340	70	67	14.7 ( <i>R</i> )
13	I + 7 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:10	1:210	45	52	39.5 ( <i>S</i> )
14	I + 7 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:10	1:210	45	81	28.7 ( <i>S</i> )
15	I + 10 + $\text{NH}_4\text{Cl}$	1:9	1:210	45	62	28.4 ( <i>S</i> )
16	I + 10 + $\text{NH}_4\text{Br}$	1:9	1:210	45	52	14.8 ( <i>S</i> )

Tab. 4. Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan: Temperatur- und Lösungsmittelleffekte<sup>13,14)</sup>

Nr.	Katalysator-system	Temp.	Lösungs-mittel	Rh/ Ligand	Rh/ Keton	<i>t</i> (h)	% Hydro-silylier.	% o. R.
1	I + 1	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	–	1:12	1:210	70	62	26.1 ( <i>R</i> )
2	I + 1	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	20 ml $\text{C}_6\text{H}_6$	1:12	1:210	70	73	16.5 ( <i>R</i> )
3	I + 1	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	20 ml THF	1:12	1:210	70	18	8.5 ( <i>R</i> )
4	I + 7	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	–	1:10	1:210	47	64	53.0 ( <i>S</i> )
5	I + 7	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	20 ml $\text{C}_6\text{H}_6$	1:10	1:210	47	68	33.7 ( <i>S</i> )
6	I + 7	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	20 ml THF	1:10	1:210	47	21	16.3 ( <i>S</i> )
7	IX	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	–	–	1:240	45	76	0.7 ( <i>S</i> )
8	IX	$0 \rightarrow 25^\circ\text{C}$	10 ml $\text{C}_6\text{H}_6$	–	1:140	47	51	9.3 ( <i>S</i> )
9	IX	$0^\circ\text{C}$	10 ml $\text{C}_6\text{H}_6$	–	1:140	45	62	34.0 ( <i>S</i> )
10	IX	$-10^\circ\text{C}$	–	–	1:140	94	59	13.0 ( <i>S</i> )

leicht, senkt dagegen die optische Induktion (Tab. 4, Nr. 1, 2, 4, 5). THF vermindert sowohl Umsatz als auch Enantioselektivität drastisch (Tab. 4, Nr. 1, 3, 4, 6). Für den Katalysator **IX** dagegen steigert Benzolzusatz die optische Induktion (Tab. 4, Nr. 7–10). Mit 34% (*S*) wird in Benzol als Lösungsmittel bei 0°C die für den Liganden **10** beste optische Ausbeute erzielt (Tab. 4, Nr. 9). Berücksichtigt man die Neigung von Komplexen des Typs **IX** zur Abspaltung des optisch aktiven Restes am N-Atom, so dürfte der starke Anstieg der optischen Induktion bei Temperaturerniedrigung auf Verlangsamung dieser Fragmentierung zurückzuführen sein (Tab. 4, Nr. 7–10).

### Die Katalysatoren **XII–XV**, **XVIII**, **XIX** und die in-situ-Katalysatoren **Rh/15–25**

Die Liganden **15–27** als Cokatalysatoren mit dem Prokatalysator **I** sowie die Komplexe **XVIII**, **XIX** ergeben im Vergleich zu den Pyridinimin- und -aminen **1–3**, **7–14** durchwegs geringe optische Induktionen (bis zu 2.2%)<sup>14)</sup>. Sowohl die Substitution in 6-Stellung des Pyridins in **15** und **16** als auch die Hydrierung des Phenylrings im optisch aktiven Rest von **17** führt zu einer drastischen Senkung des Enantiomerenüberschusses. Während mit den kationischen Komplexen **II–IX** keine oder nur sehr geringe optische Induktionen erhalten werden, induzieren die neutralen Pyrrolimin-Komplexe **XII–XV** auch ohne Ligandenüberschuß optische Ausbeuten bis zu 6% ee, die von Benzol als Lösungsmittel meist abgesenkt oder durch Zusätze von Cinchonin, Cinchonidin, **1**, und den Aminophosphanen  $(C_6H_5)_2PN(R) - (S)-CH(CH_3)(C_6H_5)$  ( $R = H, CH_3$ )<sup>32,33)</sup> modifiziert werden können (0.7–13.4%)<sup>14)</sup>.

In den Chelatliganden **1–37** befindet sich das Chiralitätszentrum an nur einem der beiden koordinierten N-Atome, mit Ausnahme der Verbindungen **24–27**, die an beiden N-Atomen denselben optisch aktiven Substituenten tragen. Bei oktaedrischer Koordination mit Chelatliganden des Typs **24–27**, die eine  $C_2$ -Achse enthalten, werden die restlichen vier Koordinationsstellen paarweise gleich. Durch die beiden optisch aktiven Substituenten werden sie zudem stärker chiral beeinflusst als durch einen optisch aktiven Rest. Die Erwartung besonders hoher optischer Induktionen bei diesen stereochemischen Gegebenheiten wird jedoch sowohl von den in-situ-Katalysatoren **I/24, 25** als auch von den isolierten Katalysatoren **XVIII, XIX** nicht bestätigt<sup>14)</sup>.

### Pt-Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan

Obwohl Pt-Komplexe in der Regel den Rh-Komplexen bei der katalytischen Hydrosilylierung von Ketonen unterlegen sind<sup>34)</sup>, wurden die neuen Liganden **1–3**, **20–22**, **27** zusammen mit Zeise-Salz (**XX**) oder in Form der isolierten Pt-Komplexe **XXI–XXIII** in der Modellreaktion von Schema 3 getestet.

Zeise-Salz (**XX**) ist bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan nur wenig katalytisch aktiv<sup>14)</sup>. Zusatz von **1–3**, **22, 24** vermindert die katalytische Aktivität noch weiter. Zugabe von **20, 21, 27** verstärkt sie zwar, die erzielten optischen Ausbeuten liegen aber ausnahmslos unter 5%<sup>14)</sup>.

Die höchste optische Ausbeute mit Pt-Katalysatoren wurde mit dem stöchiometrischen Komplex **XXI** mit 13% ee erreicht. Isoliert man den Komplex aus Zeise-Salz und **24**, wie für **XXII** beschrieben, so erhält man bei der Hydrosilylierung höhere chemische

Umsätze und optische Ausbeuten als bei Verwendung des in-situ-Katalysators aus **XX** und einem Überschuß **24**<sup>14)</sup>. Darüber hinaus wird vom in-situ-Katalysator bevorzugt (*S*)- und vom isolierten Komplex (*R*)-1-Phenylethanol gebildet.

### Rh-Katalysatoren mit von Aminosäuren abgeleiteten Liganden

Aminosäuren setzen sich mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -Lösungen bei Raumtemperatur nicht um; mit  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ <sup>35)</sup> dagegen ergeben sie nicht näher charakterisierte mit  $(\text{COD})\text{Rh}(\text{Aminosäure})$  bezeichnete Komplexe<sup>36)</sup>.

Die Umsetzung von  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und einem Überschuß Aminosäure bei Raumtemperatur in Benzol/Methanol (4:1) führt nach mehreren Tagen unter  $\text{AgCl}$ -Abscheidung zu salzartigen Produkten, die nach Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  und Chromatographie über Kieselgel isoliert wurden und direkt in die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt wurden<sup>14)</sup>. Die Aminosäuren Alanin, Phenylalanin, Cystein und Tryptophan erbrachten dabei nur geringe optische Induktionen zwischen 0.1 und 2.4%. Das aus **I** und dem anionischen Liganden **28** nach Chromatographie über Sephadex G 10 erhaltene Rh-**28** induziert *R* mit 1.7%, während der aus **I** und **28** in situ erzeugte Katalysator 1.3% (*S*)-1-Phenylethanol ergibt<sup>14)</sup>. Ähnliche Ergebnisse lieferten die in-situ- und isolierten Katalysatoren mit den Liganden **29**–**37** (bis zu 8.6% o. *R*.)<sup>14)</sup>.

### Hydrosilylierung mit anderen Silanen und Ketonen

1-Naphthylphenylsilan<sup>37)</sup> ergibt, vermutlich aufgrund seiner Prochiralität, in Rh/Phosphan-katalysierten Hydrosilylierungen meist wesentlich höhere optische Induktionen als Diphenylsilan<sup>10,12,15,27,28,38,39)</sup>. Für die neuen Rh/Stickstoffligand-Katalysatoren dagegen gilt dies nur in wenigen Fällen (Tab. 5, Nr. 1–8). Während die Ergebnisse für Diphenylsilan und 1-Naphthylphenylsilan für die Liganden **1**, **3** und **7** sehr ähnlich sind (Abb. 1; Tab. 1, Nr. 10, 13; Tab. 5, Nr. 1, 2, 4, 6), führt Ligand **2** mit Diphenylsilan bevorzugt zur *S*-Konfiguration mit 8.9% (Tab. 1, Nr. 6), mit 1-Naphthylphenylsilan dagegen zur *R*-Konfiguration mit 13.5% (Tab. 5, Nr. 3). Auch mit dem

Tab. 5. Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 5 ml 1-Naphthylphenylsilan ohne Lösungsmittel. Reaktionstemperatur 0 → 25 °C<sup>13,14)</sup>

Nr.	Katalysatorsystem	Rh/Ligand	Rh/Keton	t (h)	% Hydrosilylier.	% o. R.
1	<b>I</b> + <b>1</b>	1:12	1:210	46	77	45.7 ( <i>R</i> )
2	<b>I</b> + <b>1</b>	1:12	1:110	45	75	56.2 ( <i>R</i> )
3	<b>I</b> + <b>2</b>	1:10	1:210	91	30	13.5 ( <i>R</i> )
4	<b>I</b> + <b>3</b>	1:9	1:210	114	48	23.6 ( <i>R</i> )
5	<b>I</b> + <b>3</b>	1:9	1:110	90	91	44.4 ( <i>R</i> )
6	<b>I</b> + <b>7</b>	1:10	1:210	93	90	66.5 ( <i>S</i> )
7	<b>I</b> <sup>a)</sup>	1:1.1	1:420	19	75	7.8 ( <i>S</i> )
8	<b>I</b> <sup>a,b)</sup>	1:1.1	1:420	21	94	14.8 ( <i>R</i> )

a) Zusatz von (+)-Norphos<sup>40)</sup>. – b) Hydrosilylierung mit Diphenylsilan.

Chelatphosphan Norphos<sup>40)</sup> wird diese Konfigurationsumkehrung beim Übergang von Diphenylsilan zu 1-Naphthylphenylsilan beobachtet (Tab. 5, Nr. 7, 8).

Tab. 6. Hydrosilylierung von 2 ml Benzylmethylketon mit 3 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel. Reaktionstemperatur 0–25 °C<sup>13,14)</sup> (Rh/Keton 1:190)

Nr.	Katalysator-system	Rh/Ligand	t (h)	% Hydro-silylier.	% o. R.
1	I + 1	1:12	89	96	21.3 (R)
2	I + 2	1:10	89	93	12.1 (R)
3	I + 3	1:9	46	97	28.1 (R)
4	I + 7	1:8	46	97	47.2 (S)
5	I + 8	1:9	43	100	56.6 (S)
6	I + 9	1:6	43	100	54.5 (S)
7	I + 10	1:12	42	66	12.3 (S)
8	I + 11	1:10	42	89	3.3 (S)
9	I + 12	1:6	45	89	3.1 (R)
10	I + 13	1:8	72	80	6.0 (R)
11	I + 14	1:8	70	85	2.7 (R)
12	I + 17	1:9	45	83	0.0
13	I + 23	1:7	46	84	0.5 (R)
14	I + 24	1:5	46	91	3.1 (R)
15	I + 25	1:5	46	88	3.4 (R)
16	I + 36	1:10	89	70	1.0 (R)
17	I + 37	1:5	45	96	0.2 (S)

Tab. 7. Hydrosilylierung von 3 ml *tert*-Butylmethylketon mit 4.8 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel. Reaktionstemperatur 0–25 °C<sup>13,14)</sup>

Nr.	Katalysator-system	Rh/Ligand	Rh/Keton	t (h)	% Hydro-silylier.	% o. R.
1	I + 1	1:9	1:280	23	86	10.1 (R)
2	I + 2	1:7	1:300	17	80	4.3 (R)
3	I + 3	1:7	1:300	42	94	30.1 (R)
4	I + 7	1:10	1:300	19	69	33.1 (S)
5	I + 8	1:8	1:300	42	98	59.3 (S)
6	I + 9	1:6	1:300	46	100	61.1 (S)
7	I + 10	1:8	1:280	47	79	23.5 (S)
8	I + 11	1:8	1:300	40	90	3.9 (S)
9	I + 12	1:6	1:300	41	89	0.8 (R)
10	I + 13	1:8	1:300	69	88	1.5 (R)
11	I + 14	1:7	1:300	45	90	5.9 (R)
12	I + 15	1:6	1:150	24	83	2.1 (R)
13	I + 17	1:9	1:300	46	91	0.8 (S)
14	I + 36	1:10	1:300	42	90	4.1 (R)
15	XII	–	1:350	21	78	0.3 (R)
16	XIV	–	1:350	45	92	0.0
17	I <sup>a)</sup>	1/1.1	1:2500	6	100	26.3 (S)

a) Zusatz von (+)-Diop<sup>41)</sup>.

Auch das prochirale Benzylmethylketon wurde in die Hydrosilylierungen mit Diphenylsilan einbezogen, wobei nach der Hydrolyse das chirale 1-Phenyl-2-propanol entsteht. Mit Katalysatoren aus I und den Pyridiniminen 1–3, die sich von (–)-1-Phenylethylamin ableiten, erhält man dabei wesentlich geringere optische Induktionen als mit den Pyridiniminen 7–9, die sich von (–)-3-(Aminomethyl)pinan ableiten (Tab. 6, Nr. 1–6). Wie bei Acetophenon begünstigen dabei mit Ausnahme des Liganden 2 die (–)-Phenylethylamin-Derivate 1–3 die Bildung des *R*-Produkts, während die (–)-Aminomethylpinan-Derivate bevorzugt das *S*-Enantiomere ergeben. Die Ergebnisse in Tab. 6, Nr. 4–6 übertreffen die für optisch aktive Phosphane beschriebenen beträchtlich<sup>9,16,27</sup>. Alle restlichen untersuchten Liganden bewirken nur geringe optische Induktionen zwischen 0 und 12%<sup>14</sup>.

Ähnliche Ergebnisse wie mit Benzylmethylketon erhält man auch mit *tert*-Butylmethylketon (Tab. 7). Die besten Ergebnisse werden mit den Pyridiniminen 3, 7–9 erhalten (Tab. 7, Nr. 3–6). Die Konfiguration des bevorzugt gebildeten Alkohol-Enantiomeren entspricht der der anderen Ketone. Die optischen Induktionen übertreffen wiederum die mit Rh/Phosphan-Katalysatoren erreichbaren<sup>9,16,24–26</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen bis auf die Aufarbeitung der Hydrosilylierungen wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Analytische Daten, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Drehwerte der Liganden 1–37 s. Tab. 8–10, der Komplexe II–XIX und XXI–XXIII Tab. 11–13.

*Darstellung der Schiffschen Basen 1–9, 15–18, 20–27, 35, 36:* Neben käuflichen Aldehyden, Ketonen und Aminen wurden 2-Acetylpyrrol<sup>42</sup>), 2-Chinolincarbaldehyd<sup>43</sup>), 2-Indolcarbaldehyd<sup>44</sup>) sowie (*S*)-(+)-1-Cyclohexylethylamin<sup>45</sup>) und (–)-3-Pinencarbaldehyd<sup>46</sup>), Präparate der BASF AG, eingesetzt.

100 mmol des Aldehyds bzw. Ketons werden in 150 ml absol. Benzol mit 110 mmol des Amins versetzt. Während sich die Aldehyde meist bereits bei Raumtemp. umsetzen (Entfernen des entstehenden Wassers durch Trockenmittel wie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), reagieren die Ketone erst nach Zusatz von wenigen mg *p*-Toluolsulfonsäure im siedenden Lösungsmittel (Entfernen des Wassers mit wasserfreiem CaSO<sub>4</sub> in einer Soxhlehülse). Die Iminbildung kann IR-spektroskopisch an der Abnahme der C=O-Bande und dem Anwachsen der C=N-Bande (etwa 50 cm<sup>-1</sup> nach niedrigen Wellenzahlen verschoben) verfolgt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Kugelrohr im Hochvak. destilliert. Übergangstemperaturen: Tab. 8. Ausbeuten 50–95%.

16 und 18 werden aus Petrolether umkristallisiert: 16 Schmp. 89 °C; 18 Schmp. ca. 35 °C. 20: gelber Feststoff, Schmp. 50–52 °C. 22: farblose Nadeln, Schmp. 82–94 °C aus Ether/Pentan. 26 wird nach Umsetzung von 40proz. wäßriger Glyoxallösung mit (–)-1-Phenylethylamin in Ether aus der etherischen Phase isoliert<sup>14</sup>).

*Darstellung der reduzierten Schiffschen Basen 10–14, 19:* Je 30 mmol der Imine 1–4, 7, 8 werden in 20 ml absol. Methanol bei –10 °C mit 1.35 g NaBH<sub>4</sub> (35 mmol) versetzt. Im Laufe von 2 h läßt man auf Raumtemp. kommen und erwärmt anschließend noch 1 h auf 50 °C. Nach Abziehen des Lösungsmittels gibt man 30 ml Wasser zu, schüttelt mit 150 ml Ether aus und wäscht die

Tab. 8. Analytische Daten der Liganden

Ligand	Dest.-Temp. (°C) <sup>a)</sup>	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
			C	H	N	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -(2-pyridinylmethyl)benzomethanamin (1)	140 – 150	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (210.3)	Ber. 79.97 Gef. 80.08	6.71 6.70	13.32 13.54	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -[1-(2-pyridinyl)ethyliden]benzomethanamin (2)	150 – 160	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (224.3)	Ber. 80.32 Gef. 80.15	7.19 7.02	12.49 12.70	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -(phenyl-2-pyridinylmethyl)benzomethanamin (3)	180 – 190	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (286.4)	Ber. 83.88 Gef. 83.31	6.34 6.34	9.78 10.09	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -(2-pyrrolylmethyl)benzomethanamin (4)	145 – 155	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (198.2)	Ber. 78.75 Gef. 78.83	7.12 6.96	14.13 14.31	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -[1-(2-pyrrolyl)ethyliden]benzomethanamin (5)	150 – 160	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (212.3)	Ber. 79.21 Gef. 79.16	7.60 7.91	13.20 12.92	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -(2-Pyrrolylmethylen)-3-pinanmethanamin (6)	145 – 150	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (244.4)	Ber. 78.64 Gef. 78.71	9.90 9.82	11.46 11.39	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -(2-Pyridinylmethyl)-3-pinanmethanamin (7)	140 – 150	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (256.4)	Ber. 79.64 Gef. 80.18	9.44 9.30	10.93 10.71	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -[1-(2-Pyridinyl)ethyliden]-3-pinanmethanamin (8)	150 – 160	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> (270.4)	Ber. 79.95 Gef. 79.97	9.69 8.80	10.36 10.07	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -(Phenyl-2-pyridinylmethyl)-3-pinanmethanamin (9)	170 – 180	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (332.5)	Ber. 83.09 Gef. 83.06	8.49 7.84	8.42 8.57	
(S)- <i>N</i> -(1-Phenylethyl)-2-pyridinmethanamin (10)	140 – 150	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (212.3)	Ber. 79.21 Gef. 78.59	7.60 7.43	13.20 13.40	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -(1-phenylethyl)-2-pyridinmethanamin (11)	145 – 150	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (226.3)	Ber. 79.61 Gef. 79.90	8.02 7.78	12.38 12.28	
(S)- $\alpha$ -Phenyl- <i>N</i> -(1-phenylethyl)-2-pyridinmethanamin (12)	175 – 180	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (288.4)	Ber. 83.30 Gef. 83.35	7.00 6.65	9.71 9.87	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -(2-Pyridinylmethyl)-3-pinanmethanamin (13)	150 – 160	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> (258.4)	Ber. 79.02 Gef. 78.90	10.13 10.01	10.84 10.93	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -[1-(2-Pyridinyl)ethyl]-3-pinanmethanamin (14)	155 – 160	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (272.4)	Ber. 79.36 Gef. 79.50	10.36 8.91	10.28 10.26	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -(6-methyl-2-pyridinylmethyl)benzomethanamin (15)	155 – 160	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (224.3)	Ber. 80.32 Gef. 80.54	7.19 7.28	12.49 12.53	
(S)- <i>N</i> -(2-Chinolinylmethyl)- $\alpha$ -methylbenzomethanamin (16)	–	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (260.3)	Ber. 83.05 Gef. 82.70	6.19 6.33		
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -(2-pyridinylmethyl)cyclohexanmethanamin (17)	135 – 140	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (216.3)	Ber. 77.73 Gef. 77.74	9.32 8.95	12.95 12.89	
(S)- <i>N</i> -(1-Phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin (19)	120 – 130	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (200.3)	Ber. 77.96 Gef. 77.80	8.05 8.15	14.00 13.99	
(S)- $\alpha$ -Methyl- <i>N</i> -(2-thienylmethyl)benzomethanamin (20)	125 – 130	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NS (215.3)	Ber. 72.52 Gef. 72.56	6.09 6.16	6.51 6.66	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -(2-Thienylmethyl)-3-pinanmethanamin (21)	120 – 125	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NS (261.4)	Ber. 73.52 Gef. 73.34	8.87 9.28	5.36 5.50	
(S)- <i>N</i> -(3-Pinanylmethyl)-2-pyridinamin (22)	140 – 150	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (242.4)	Ber. 79.29 Gef. 78.92	9.14 9.14	11.56 11.51	
(3 <i>R</i> )- <i>N</i> -(3-Pinanylmethyl)-2-pyridinmethanamin (23)	140 – 150	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (256.4)	Ber. 79.64 Gef. 76.64	9.44 8.96	10.92 11.42	
(3 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )- <i>N,N'</i> -Bis(3-pinanylmethyl)-1,2-ethandiamin (24)	190 – 195	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> (356.6)	Ber. 80.84 Gef. 80.99	11.31 10.92	7.86 7.83	
(3 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-2-Methyl- <i>N,N'</i> -bis(3-pinanylmethyl)-1,2-propan-diamin (25)	195 – 200	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> (394.0)	Ber. 79.27 Gef. 79.50	11.26 10.92	7.11 7.17	

Tab. 8 (Fortsetzung)

Ligand	Dest.-Temp. (°C) <sup>a)</sup>	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
			C	H	N	
(S,S)-N,N'-Ethandiyliiden-bis-( $\alpha$ -methylbenzolmethanamin) ( <b>26</b> )	200–210	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (264.4)	Ber. 81.78 Gef. 79.47	7.62 6.79	10.60 10.80	
(S,S)-N,N'-(1,2-Dimethylethandiyliiden)bis( $\alpha$ -methylbenzolmethanamin) ( <b>27</b> )	190–200	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (292.4)	Ber. 82.25 Gef. 81.37	8.27 7.90	9.55 9.65	
Natrium-N-(2-pyridinylmethyl)-L-alaninat ( <b>28</b> )	–	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>2</sub> (200.2)	Ber. 54.00 Gef. 52.47	4.53 5.00	13.99 14.12	
6-N-(2-Pyrrolylmethyl)-L-lysin ( <b>30</b> )	–	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (222.3)	Ber. 59.44 Gef. 61.78	7.26 6.66	18.90 16.88	
N-(2-Pyridinylmethyl)-L-valinmethylester ( <b>32</b> )	120–125	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (220.3)	Ber. 65.44 Gef. 64.68	7.32 7.27		
(S)-3-Methyl-2-(2-Pyridinylmethylenamino)-1-butanol ( <b>35</b> )	140–150	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (192.3)	Ber. 68.72 Gef. 67.86	8.39 8.28		
(S)-2-(2-Pyridinylmethylenamino)-1-butanol ( <b>36</b> )	125–130	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (178.3)	Ber. 67.39 Gef. 66.85	7.92 7.65	15.72 15.81	
Diphenylphosphinigsäure-[(S)-2-(pyridinylmethylenamino)butylester] ( <b>37</b> )	–	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> OP (362.4)	Ber. 72.91 Gef. 72.95	6.40 6.48	7.73 7.62	

<sup>a)</sup> Luftbadtemperatur bei Kugelrohrdestillation im Hochvakuum.

Etherphase zweimal mit 30 ml Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man bei der Kugelrohrdestillation farblose bis gelbe Öle in Ausbeuten von 50–95% (Tab. 8).

*Darstellung der Aminosäurederivate 28–34:* 15 mmol (1.35 g) L-(+)-Alanin und 15 mmol 2-Pyridincarbaldehyd bzw. 2-Pyrrolcarbaldehyd in 20 ml Methanol werden tropfenweise mit einer Lösung von NaOCH<sub>3</sub> in Methanol versetzt, bis sich bei pH 8–9 die Hauptmenge Alanin gelöst hat<sup>47,48</sup>). Nach 2 h wird abfiltriert, die Mutterlauge auf 2 ml eingengt und mit 35 ml Ether ausgefällt. Man filtriert **28** und **29** ab und wäscht mit Ether.

1.5 g (15.8 mmol) 2-Pyrrolcarbaldehyd und 2.3 g (15.7 mmol) Lysin werden in 100 ml absol. Ethanol und 50 ml absol. Methanol 5 d bei Raumtemp. gerührt<sup>49</sup>). Nach Abfiltrieren von 1.6 g nicht umgesetzter Aminosäure wird das Lösungsmittel auf 10 ml eingengt. Durch Zugabe von 200 ml Ether erhält man 1.0 g des roten Feststoffs **30**, der aus Methanol umgefällt wird.

Die Lösung von 10 mmol der Aminosäureester-hydrochloride in 15 ml Benzol/Methanol (2:1) läßt man nach Zugabe von 2 ml (14 mmol) Triethylamin und 10 mmol der Aldehydkomponente 14 h bei Raumtemp. rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Ether aufgenommen und das entstandene Triethylammoniumchlorid abfiltriert. **32** und **34** werden im Hochvak. im Kugelrohr destilliert (Tab. 8); **31** und **33** werden mit Petrolether/Benzol (3:1) über eine mit 8 cm Kieselgel beschickte Fritte eluiert. **31** sowie **34** sind gelbe bzw. rote Öle ohne meßbare optische Drehung. Drehwerte: Tab. 10.

*Darstellung des Phosphor-Derivats 37:* 5.0 g (28 mmol) **36** werden bei –60°C in 60 ml Ether mit 5 ml Triethylamin und 5.25 ml (6.27 g, 28.4 mmol) Chlordiphenylphosphan versetzt. Eine sofort auftretende weiße Fällung wird beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. zu einem dichten Nadelbrei, der abfiltriert und mehrmals mit Ether gewaschen wird. Das Filtrat läßt man eine mit 10 cm ausgeheiztem Kieselgel belegte Fritte passieren, engt das Lösungsmittel bis auf 10 ml ein und gibt 100 ml Pentan zu. Bei –30°C fällt ein gelblicher Feststoff aus, der noch mehrmals aus Ether/Pentan umkristallisiert wird. Ausb. 4.4 g (43%). Farblose Kristalle, Schmp. 50–52°C.

Tab. 9. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Liganden (60 MHz/CDCl<sub>3</sub>/TMS/300 K)

	CHCH <sub>3</sub>	CHCH <sub>3</sub>	N=CH	N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aromat. H	Py 3-H	Py 4-H	Py 5-H	Py 6-H	NCH <sub>2</sub>	Sonstige Protonen
1	1.58 (d)	4.57 (q)	8.40 (s)	—	6.9–7.6	8.0 (m)	a)	a)	8.5 (m)	—	NH 10.5 (breit)
2 <sup>b)</sup>	1.50 (d)	4.83 (q)	—	2.38 (s)	6.8–7.7	8.2 (m)	a)	a)	8.5 (m)	—	NH 9.8 (breit)
3 <sup>d)</sup>	1.28 (d)	—	—	2.10 (s)	—	—	—	—	—	—	NH 9.8 (breit); Pinan 0.8–2.5
4	1.51 (d)	4.61 (q)	—	—	6.8–8.7	—	a)	a)	—	—	Pinan 0.8–2.4
5	1.47 (d)	4.50 (q)	8.18 (s)	—	7.2–7.6	6.48 (m)	6.13 (m)	6.83 (m)	—	—	Pinan 0.8–2.4
6	1.42 (d)	4.45 (q)	—	2.00 (s)	—	6.45 (m)	6.05 (m)	6.45 (m)	—	3.55 (m)	Pinan 0.8–2.4
7	—	—	8.10 (s)	—	—	6.50 (m)	6.06 (m)	6.83 (m)	—	3.60 (m)	Pinan 0.8–2.4
8	—	—	8.25 (s)	—	—	8.0 (m)	7.5 (m)	7.1 (m)	8.7 (m)	3.40 (m)	Pinan 0.8–2.4
9	—	—	—	2.35 (s)	—	8.1 (m)	7.5 (m)	7.1 (m)	8.5 (m)	3.40 (m)	Pinan 0.8–2.4
10	1.38 (d)	3.78 (q)	—	—	7.0–8.0	8.1 (m)	a)	a)	—	3.72 (s)	NH 2.2 (breit)
11	1.62 (d)	4.53 (q)	—	—	6.8–7.6	8.4 (m)	a)	a)	—	—	NH 2.2 (breit)
12	1.32 (d)	3.65 (q)	—	—	6.8–7.6	a)	a)	a)	8.4 (m)	—	NH 3.0 (breit); CH <sub>2</sub> 1.1–1.4; CH 3.4–4.0
13	—	—	—	—	6.8–7.7	a)	a)	a)	8.4 (m)	—	NH 3.0 (breit); PyCH 4.70 + 4.75 (s)
14	—	—	—	—	6.9–7.7	a)	a)	a)	8.4 (m)	—	PyCH <sub>2</sub> 3.87 (s); Pinan 0.6–2.8
15	1.53 (d)	4.53 (q)	8.50 (s)	—	6.8–7.6	7.88 (m)	a)	a)	8.4 (m)	—	PyCH 3.86 (q); Pinan 0.6–2.8
16	1.62 (d)	4.75 (q)	8.60 (s)	—	7.1–8.5	8.0 (m)	a)	a)	—	—	CH <sub>2</sub> 2.45 (s)
17	1.22 (d)	3.1 (m)	8.25 (s)	—	—	8.0 (m)	7.6 (m)	7.2 (m)	8.5 (m)	—	Cyclohexyl 0.8–2.0
18	1.59 (d)	4.53 (q)	—	—	7.1–7.5	—	—	—	—	—	N–H 1.57 (s); CH <sub>2</sub> 3.48 (s)
19	1.13 (d)	3.65 (q)	8.23 (s)	—	7.26 (s)	6.0 (m)	6.0 (m)	6.47 (m)	—	—	Pinan 0.8–2.4
20	1.57 (d)	4.45 (q)	8.30 (s)	—	7.0–7.5	—	—	—	—	3.53 (m)	Pinan 0.8–3.0
21	—	—	8.39 (s)	—	6.9–7.4	—	—	—	8.1 (m)	—	Pinan 0.8–3.8
22	—	—	—	—	6.3–6.8	a)	7.4 (m)	a)	—	—	Pinan 0.8–3.8
23	—	—	7.45 (d)	—	—	—	—	—	—	—	—
24	—	—	7.40 (m)	—	—	—	—	—	—	—	—
27	1.43 (d)	4.77 (q)	—	2.18 (s)	7.0–7.5	—	—	—	—	—	1.5–3.8 <sup>o)</sup>
28	1.48 (d)	4.03 (q)	8.30 (s)	—	—	7.85 (m)	7.85 (m)	7.40 (m)	8.55 (m)	—	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 3.7 (s); SCH <sub>3</sub> 2.05 (s)
30	—	—	8.07 (s)	—	—	6.63 (m)	6.22 (m)	7.0 (m)	—	—	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 0.85 (t); CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.59 (q);
34	—	—	8.5 (s)	—	—	8.0 (m)	7.65 (m)	7.2 (m)	7.2 (m)	—	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH 3.3 (m); CH <sub>2</sub> OH 3.80 (d);
36	—	—	8.36 (s)	—	7.2–8.0	a)	a)	a)	8.60 (m)	—	OH 4.40 (breit)
37	—	—	8.23 (s)	—	6.9–7.6	7.87	a)	a)	8.55 (m)	—	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 0.83 (t); CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 1.63 (qui); CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O 3.41 (qui); CH <sub>2</sub> OP 4.0 (m)

a) Im Bereich der aromatischen Protonen. — b) Im Bereich der Methylprotonen. — c) *cis/trans*-Isomere 95:5. — d) *cis/trans*-Isomere 50:50. — e) Im Bereich der Pinanprotonen. — f) Durch Austausch der NH- und CO<sub>2</sub>H-Protonen mit CD<sub>3</sub>OD starke CD<sub>3</sub>OH-Absorption bei 5.0 (s).

Tab. 10. Spezifische Drehwerte der Liganden (Lösungsmittel Aceton, bei **28** und **30** Methanol)

	<i>c</i> [g/100 ml]	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
<b>1</b>	51.0	+44.8	+47.1	+55.7	+116	+152
<b>2</b>	15.0	+94	+101	+118	+232	+295
<b>3</b>	8.0	-8.8	-9.2	-9.4	-17.3	
<b>4</b>	17.0	+178	+188	+223	+507	
<b>5</b>	5.4	+79.3	+82.9	+96.7	+190.6	
<b>6</b>	3.4		-31.8	-36.2	-63.7	-107.1
<b>7</b>	6.9	-19.4	-20.3	-22.6	-34.3	-43.1
<b>8</b>	5.1	-35.5	-37.4	-43.0	-74.3	-120
<b>9</b>	5.3	-28.7	-30.4	-34.9	-60.8	-110
<b>10</b>	13.1	-46.9	-49.0	-55.9	-94.9	-150.5
<b>11</b>	8.2	-142.5	-150.0	-171.6	-300	-512
<b>12</b>	8.1	-56.6	-60.1	-68.4	-117.6	-188
<b>13</b>	10.7	-36.1	-37.7	-42.9	-70.9	-150.6
<b>14</b>	7.0	-28.8	-30.1	-34.1	-54.7	
<b>15</b>	10.0	+23.2	+24.6	+29.6	+68.8	+94.1
<b>16</b>	1.0		-41.9	-50.7	-124.4	-372.2
<b>17</b>	5.8	+29.6	+32.7	+38.4	+78.0	+179
<b>19</b>	12.2	-60.9	-63.8	-72.7	-127.3	-207.8
<b>20</b>	9.7	+142.9	+153.2	+183.4	+426.3	+1058
<b>21</b>	10.0	-14.4	-14.7	-16.4	-22.9	
<b>22</b>	8.7	-128.2	-136.0	-160.0	-346.0	
<b>23</b>	6.2	-23.5	-24.9	-28.3	-46.5	
<b>24</b>	8.4	-32.0	-33.9	-38.3	-65.2	-211
<b>25</b>	5.7	-48.5	-51.3	-58.9	-106.7	-187.3
<b>26</b>	6.3	+400.3	+435.8	+537.0		
<b>27</b>	7.5	-31.8	-32.8	-37.0		
<b>28</b>	2.7	+30.1	+34.5	+39.3		
<b>30</b>	1.1	0.0	0.0	0.0		
<b>32</b>	6.8	-128.8	-137.7	-160.3	-323.8	-696
<b>35</b>	6.8	-26.1	-28.3	-33.3	-70.4	-171
<b>36</b>	4.6	+19.2	+21.4	+25.5	+50.7	+106.3
<b>37</b>	6.9	-85.4	-95.1	-110.3	-219.4	-454

*Darstellung der Rhodium-Komplexe II – XI, XVII:* 250 mg (0.50 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (**I**)<sup>50</sup> werden in 20 ml Methanol mit 1.5 mmol der Liganden **1 – 3**, **7 – 9**, **10 – 13** versetzt. Dabei löst sich **I** rasch meist unter Farbänderung der Lösung auf<sup>14</sup>). Nach 5 min gibt man 250 mg (1.6 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu und rührt weitere 30 min.

*Liganden 1, 7:* Die ausgefallenen roten  $\text{PF}_6^-$ -Salze **II** und **III** werden abfiltriert<sup>19</sup>) und mehrmals mit wenig Methanol und Ether gewaschen. Aus der Mutterlauge kann durch Chromatographie über Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (10:1) eine weitere Produktfraktion als rote Zone eluiert werden. Ausb. 90–95%.

*Liganden 10–12:* Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  (1:1) aufgenommen. Von den ungelösten Ammoniumsalzen wird abfiltriert. Beim Einengen erhält man gelbe Feststoffe, die über Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (20:1) chromatographiert und aus Methanol umkristallisiert werden können. Ausb. **IV** und **V** 85–90%. Ligand **12** ergibt nur 65% **VI**, da größere Mengen grüner und roter Nebenprodukte entstehen<sup>14</sup>).

**Liganden 2, 8 und 3, 9:** Die ausgefallenen dunklen Kristalle werden abfiltriert. Die Mutterlauge wird wie bei den Liganden **10–12** aufgearbeitet. Ausb. 93% **X**, 65% **XI**. – IR ( $\nu_{\text{N-H}}$ , KBr): 3308 (**X**), 3393  $\text{cm}^{-1}$  (**XI**). – MS(FD) von **X**:  $M^+ m/e = 331$  (Kation von **X**).

**Ligand 23:** Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der grüne ölige Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Ligand mehrmals mit Petrolether und Ether gewaschen. Bei der Chromatographie über Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (10:1) überlappen sich eine gelbe und eine grüne Zone. Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  (2:1) ergibt gelbe Kristalle von **XVII** (Ausb. 32%). – IR ( $\nu_{\text{N-H}}$ , KBr): 3310, 3355  $\text{cm}^{-1}$ . – MS(FD):  $M^+ m/e = 319$  (Kation von **XIII**).

**Darstellung der Komplexe XII–XV:** 1.2 mmol der Liganden **4–6, 18** werden bei Raumtemp. in 150 ml Ether mit einem Überschuß NaH bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt. Die filtrierte Lösung wird langsam zu einer auf  $-70^\circ\text{C}$  gehaltenen Lösung von 250 mg (0.50 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (**I**) in 50 ml THF gegeben. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Petrolether/Benzol (1:1) über Kieselgel chromatographiert (gelbe bis rötliche Zonen). **XII**, orangefarbene Prismen aus Petrolether/Benzol (6:1); **XIII**, gelber Feststoff; **XIV**, orangefarbene Nadeln aus Petrolether/Benzol (3:1). Ausbeuten 75–93%.

Bei Umsetzung von **30** wird nach Chromatographie mit THF/Aceton (1:1) eine gelbe Substanz A und mit Methanol eine rote Substanz B eluiert, die bei der Hydrosilylierung von Acetophenon 0 bzw. 8.5% S-Form erbrachten<sup>14</sup>.

**Darstellung von Komplex XVI:** 250 mg (0.50 mmol) **I** werden 20 min in 20 ml THF mit 500 mg (2.0 mmol) **22** gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über Kieselgel chromatographiert, wobei mit Benzol/Ether (5:1) **XVI** als gelbe Zone eluiert wird. Aus Benzol/THF/Ether/

Tab. 11. Analytische Daten der Edelmetallkomplexe

Komplex	Schmp. ( $^\circ\text{C}$ )	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
$(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[(S)\text{-}\alpha\text{-methyl-}N\text{-}(2\text{-pyridinylmethyl})\text{-benzylmethanamin-}N,N']\text{rhodium-hexafluorophosphat (II)}$	213 (Zers.)	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{PRh}$ (566.3)	Ber. 46.66 Gef. 46.99	4.63 4.84	4.95 4.80
$(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[(3R)\text{-}N\text{-}(2\text{-pyridinylmethyl})\text{-}3\text{-pinanmethanamin-}N,N']\text{rhodium-hexafluorophosphat (III)}$		$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{N}_2\text{PRh}$ (612.4)	Ber. 49.03 Gef. 49.08	5.92 5.91	4.57 4.16
$(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[(S)\text{-}N\text{-}(1\text{-phenylethyl})\text{-}2\text{-pyridinmethanamin-}N,N']\text{rhodium-hexafluorophosphat (IV)}$	177 (Zers.)	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{PRh}$ (568.3)	Ber. 46.49 Gef. 46.31	4.97 4.91	4.93 4.73
$(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[(S)\text{-}\alpha\text{-methyl-}N\text{-}(1\text{-phenylethyl})\text{-}2\text{-pyridinmethanamin-}N,N']\text{rhodium-hexafluorophosphat (V)}$	227 (Zers.)	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_2\text{PRh}$ (582.4)	Ber. 47.43 Gef. 46.97	5.19 4.83	4.81 4.93
$(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[(S)\text{-}\alpha\text{-phenyl-}N\text{-}(1\text{-phenylethyl})\text{-}2\text{-pyridinmethanamin-}N,N']\text{rhodium-hexafluorophosphat (VI)}$	232 (Zers.)	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{PRh}$ (644.5)	Ber. 52.19 Gef. 52.07	5.00 5.00	4.35 4.39
$(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})[(3R)\text{-}N\text{-}(2\text{-pyridinylmethyl})\text{-}3\text{-pinanmethanamin-}N,N']\text{rhodium-hexafluorophosphat (VII)}$	221 (Zers.)	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{PRh}$ (568.4)	Ber. 46.49 Gef. 46.96	4.96 6.42	4.93 4.78

Tab. 11 (Fortsetzung)

Komplex	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)( $\alpha$ -methyl-2-pyridinmethanimin- <i>N,N'</i> )rhodium-hexafluorophosphat ( <b>X</b> )	239 (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PRh (476.2)	Ber. 37.83 Gef. 37.76	4.23 3.97	5.64 5.64
( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)( $\alpha$ -phenyl-2-pyridinmethanimin- <i>N,N'</i> )rhodium-hexafluorophosphat ( <b>XI</b> )	257 (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PRh (538.2)	Ber. 44.63 Gef. 44.63	4.12 4.02	5.20 5.54
( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)[2-[( <i>S</i> )-(1-phenylethylimino)methyl]-1-pyrrolyl- <i>N'</i> ]rhodium ( <b>XII</b> )	151	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> Rh (408.4)	Ber. 61.77 Gef. 61.59	6.17 5.97	6.86 6.84
( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)[2-[( <i>S</i> )-(1-phenylethylimino)ethyl]-1-pyrrolyl- <i>N'</i> ]rhodium ( <b>XIII</b> )	83	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Rh (422.4)	Ber. 62.56 Gef. 61.46	6.44 6.55	6.63 6.65
( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)[2-[(3 <i>R</i> )-3-(pinanylmethylimino)methyl]-1-pyrrolyl- <i>N'</i> ]rhodium ( <b>XIV</b> )	132	C <sub>24</sub> H <sub>35</sub> N <sub>2</sub> Rh (454.5)	Ber. 63.43 Gef. 63.01	7.76 7.53	6.16 6.16
( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)[ <i>N</i> -(3 <i>R</i> )-3-pinanylmethylen]-2-pyridinamin- <i>N,N'</i> ]rhodium-chlorid ( <b>XVI</b> )	140 (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> ClN <sub>2</sub> Rh (440.9)	Ber. 54.49 Gef. 58.84	7.77 6.39	6.35 5.98
( $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadien)[2-pyridinmethanimin- <i>N,N'</i> ]rhodium-hexafluorophosphat ( <b>XVII</b> )	190 (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> PRh (464.2)	Ber. 36.22 Gef. 35.89	4.34 4.96	6.03 6.00
( $\eta^4$ -Norbornadien)[( <i>S,S</i> )- <i>N,N'</i> -ethandiyliidenbis( $\alpha$ -methylbenzolzolmethanimin- <i>N,N'</i> )]rhodium-perchlorat ( <b>XVIII</b> )	180 (Zers.)	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Rh (558.9)	Ber. 53.73 Gef. 54.07	5.05 5.25	5.01 4.91
( $\eta^4$ -Norbornadien)[( <i>S,S</i> )- <i>N,N'</i> -(1,2-dimethylethandiyliiden)bis( $\alpha$ -methylbenzolzolmethanimin- <i>N,N'</i> )]rhodium-perchlorat ( <b>XIX</b> )	150 (Zers.)	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Rh (586.9)	Ber. 55.25 Gef. 54.64	5.50 6.06	
Dichloro( <i>S</i> )- $\alpha$ -methyl- <i>N</i> -(2-pyridinylmethylen)benzolzolmethanimin- <i>N,N'</i> ]platin ( <b>XXI</b> )	146 (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pt (476.3)	Ber. 35.31 Gef. 35.18	2.96 4.78	5.88 6.92
Dichloro(ethylen)[( <i>S</i> )- $\alpha$ -methyl- <i>N</i> -(2-thienylmethylen)benzolzolmethanimin- <i>S,N'</i> ]platin ( <b>XXII</b> )	135 (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NSPt (509.4)	Ber. 35.37 Gef. 35.09	3.36 3.24	2.75 2.64
Dichloro(ethylen)[( <i>S,S</i> )- <i>N,N'</i> -(1,2-dimethylethandiyliiden)bis( $\alpha$ -methylbenzolzolmethanimin- <i>N,N'</i> )]platin ( <b>XXIII</b> )	125 (Zers.)	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pt (586.5)	Ber. 45.06 Gef. 44.85	4.81 4.82	4.78 4.79

Petrolether-Gemischen kristallisiert **XVI** in gelben Nadeln, die sich leicht zersetzen. Das Massenspektrum (FD) ergab ein mit **I** übereinstimmendes Spektrum, obwohl IR- und NMR-Spektren das Vorhandensein von **I** in **XVI** ausschließen. Eine oxidative Addition der Aldimin-C-H-Bindung an das Rhodium, wie mit 2-Amino-3-methylpyridincarbaldimin und dem Wilkinson-Komplex gefunden<sup>51)</sup>, findet zumindest in Lösung nicht statt, da im 250-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Aldiminproton ähnlich wie im freien Liganden bei 8.67 ppm erscheint.

*Darstellung der Komplexe XVIII, XIX:* 500 mg (1.7 mmol) Rh(NBD)(acac)<sup>52)</sup>, NBD = Norbornadien, acac = Acetylacetonat, werden in 15 ml THF mit 500 mg (1.9 mmol) **26** bzw. **27** umgesetzt. Dann werden langsam 1.7 ml einer 1 M Lösung von HClO<sub>4</sub> in THF zugegeben.

Tab. 12. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Edelmetallkomplexe (TMS interner Standard)

	NMR-Beding.	CHCH <sub>3</sub>	CHCH <sub>3</sub>	N = CH	= CCH <sub>3</sub>	Py 3-H	Py 4-H	Py 5-H	Py 6-H	aromat. H	Sonstige Protonen
II	90 MHz/Aceton	1.75 (d) 6.8 Hz	4.96 (q) 6.8 Hz	8.87 (m)	-	7.8	8.4	8.4	8.4	7.4 (s)	COD 2.0-2.6 (m, 8H); 4.6 (m, 4H)
III	250 MHz/Aceton 297 K	-	-	8.85 (m)	-	8.15 (m)	8.37 (m)	8.37 (m)	8.20 (m)	-	COD 4.76 + 3.60 (m, 2 + 2H); Pinan-CH <sub>3</sub> 1.01 + 1.27 (s); 1.29 (d, 7.0 Hz); 1.0-1.2 (m, 2H); 1.75-3.1 (m, 10H)
IV	250 MHz/Aceton	1.74 (d) breit	-	-	-	a)	8.05 (m)	8.05 (m)	7.88 (m)	7.4-7.7	COD 1.8-4.6 (breit, paramagnetische Spuren)
V	250 MHz/Aceton	1.91 (d) 6.9 Hz	4.48 (q) 6.9 Hz	-	-	7.68 (m)	8.07 (m)	8.07 (m)	7.86 (m)	7.2-7.5	COD 1.9-2.8 (m, 8H), 4.3-5.1 (m, 4H); CHCH <sub>3</sub> 2.85 (d, 8.3 Hz); CHCH <sub>3</sub> 3.99 (q, 8.3 Hz)
VI	250 MHz/Aceton	1.89 (d) 6.8 Hz	4.07 (q) 6.8 Hz	-	-	8.14 (m)	8.14 (m)	8.14 (m)	8.14 (m)	7.4-7.9	COD 1.5-3.07 (m, 8H); 4.00, 4.20, 4.55, 4.68 (m, je 1H)
VII	250 MHz/Aceton	-	-	-	-	7.84 (m)	7.59 (m)	8.15 (m)	8.03 (m)	-	COD 4.3-4.9 (m, 4H); NCH <sub>3</sub> 2.88 (d, 7.8 Hz); PyCH <sub>2</sub> 3.30 (s); 0.78 (d, 9.6 Hz, 1H); 1.2-3.2
X	90 MHz/Aceton	-	-	-	2.72 (d) 1.5 Hz	7.9	8.4	8.4	8.4	-	COD 2.2-2.6 (m, 8H); 4.68 (m, 4H)
XI	90 MHz/Aceton	-	-	-	-	8.3 (m)	7.9 (m)	7.9 (m)	8.3 (m)	7.6-7.8	COD 2.2-2.6 (m, 8H), 4.85 (m, 4H)
XII	299 K	1.56 (d) 6.9 Hz	4.37 (q) 6.9 Hz	7.55 (m)	-	6.48 (m)	6.10 (m)	6.56 (m)	-	7.2-7.4	COD 1.8-2.5 (m, 8H), 3.8 + 4.6 (m, 2 + 2 H)
XIII	250 MHz/CDCl <sub>3</sub>	1.66 (d) 7.1 Hz	4.46 (q) 7.1 Hz	-	1.88 (s)	6.42 (m)	6.08 (m)	6.53 (m)	-	7.2-7.5	COD 1.8-2.6 (m, 8H), 2.89 + 3.64 (m, 1 + 1H), 4.6 (m, 2H)
XIV	250 MHz/CDCl <sub>3</sub>	-	-	7.57 (m)	-	6.49 (m)	6.09 (m)	6.53 (m)	-	-	COD 4.1 + 4.6 (m, 2 + 2H); Pinan-CH <sub>3</sub> 1.03 + 1.20 (s), 1.08 (d, 7.1 Hz), 0.69 (d, 9.7 Hz, 1H); 1.4-2.5; 2.87 + 3.25 (m, 1 + 1H)
XVI	250 MHz/CDCl <sub>3</sub>	-	-	8.67 (m)	-	6.61 (m)	6.61 (m)	7.44 (m)	8.17 (m)	-	COD 3.60 + 4.76 (m, 2 + 2H); Pinan-CH <sub>3</sub> 1.01 + 1.27 (s), 1.29 (d, 7.0 Hz); 1.0-1.2 (m, 2H); 1.75-3.1 (m, 10H)
XVII	250 MHz/Aceton	-	-	-	-	7.72 (m)	7.56 (m)	8.04 (m)	7.75 (m)	-	COD 2.0 + 2.5 (m, 4 + 4H); PyCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> 4.50 (s)
XVIII	250 MHz/Aceton	1.58 (d) 6.7 Hz	4.69 (m)	8.22 (m)	-	-	-	-	-	7.3-7.6	NBD 0.98 + 5.02 (s, 4 + 4H)
XIX	250 MHz/Aceton	1.69 (d) 6.9 Hz	5.06 (q) 6.9 Hz	-	2.49 (s)	-	-	-	-	7.3-7.5	NBD 1.04, 2.95, 3.56, 4.20 (m, je 2H)
XXI	250 MHz/CDCl <sub>3</sub>	1.93 (d) 7.0 Hz	6.44 (q) 7.0 Hz	9.77 (m)	-	a)	a)	a)	a)	7.4-8.4	-
XXII	250 MHz/CDCl <sub>3</sub>	2.15 (d) 7.0 Hz	5.55 (q) 7.0 Hz	8.33 (s)	-	a)	a)	a)	a)	7.1-7.9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 4.90 (s, <sup>195</sup> Pt-Satelliten)
XXIII	250 MHz/CDCl <sub>3</sub>	2.26 (d) 6.8 Hz	5.20 (q) 6.8 Hz	-	2.19 (s)	-	-	-	-	7.2-7.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 3.3 (m, <sup>195</sup> Pt-Satelliten, AB-System)

a) Im Bereich der aromatischen Protonen.

**XVIII:** Nach 10 min Erwärmen auf 40°C wird der gelbe ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Ether gewaschen. Ausb. 540 mg (57%). – MS(FD):  $M^+ m/e = 459$  (Kation von **XVIII**).

**XIX:** Nach 30 min wird der rote Niederschlag abfiltriert und mit wenig THF und Ether gewaschen. Das in THF und Methanol schlecht, in Aceton und Nitromethan gut lösliche Produkt ergibt bei der Fällung aus Nitromethan bzw. Aceton mit THF rotviolette Nadeln. Ausb. 800 mg (80%).

*Darstellung der Platin-Komplexe XXI – XXIII:* 250 mg (0.67 mmol) Zeise-Salz (**XX**)<sup>53)</sup> werden in 10 ml Aceton mit 1 ml der Liganden **1**, **20** bzw. **27** bei Raumtemp. 1 h umgesetzt.

**XXI:** Das Produkt wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (2:1) über Kieselgel chromatographiert. Orangefarbenes, feines Pulver von  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ (**1**), das bei Raumtemp. langsam, in Lösung rascher, unter Ethylenabspaltung in **XX** übergeht<sup>21)</sup>.

**XXII:** Der Rückstand wird mit Ether ausgelaugt und das Produkt in Methylenchlorid gelöst. Verfilzte Nadeln, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$  (1:1). Ausb. 270 mg (79%).

**XXIII:** Lösungsmittel 10 ml Methanol, 0°C. Nach 1 h wird der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und mit Methanol gewaschen<sup>22)</sup>. Aus der Mutterlauge kann durch Chromatographie mit Ether über Kieselgel weiteres Produkt erhalten werden. Ausb. 350 mg (90%). Gelbbraune Oktaeder, aus  $\text{CHCl}_3/\text{Ether}$  bei -30°C.

Tab. 13. Spezifische Drehwerte der Komplexe

Komplex	c [g/100 ml], Lösungsmittel	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
<b>II</b>	0.1, $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–	–	–	–131	–
<b>III</b>	0.2, Aceton	0	0	0	–	–
<b>IV</b>	1.5, Aceton	+32.1	+37.7	+50.8	–	–
<b>V</b>	2.2, Aceton	–13.0	–17.2	–31.4	–	–
<b>VI</b>	0.7, Aceton	–84.0	–89.8	–108.0	–	–
<b>VII</b>	0.9, Aceton	–22.9	–25.2	–25.6	–	–
<b>XII</b>	0.5, Benzol	–357	–392	–562	0	+870
<b>XIII</b>	0.2, Benzol	–	–188	–247	–	–
<b>XIV</b>	0.2, Benzol	–106	–116	–140	–	–
<b>XVI</b>	0.1, Aceton	–35	–41	–53	–	–
<b>XVIII</b>	0.1, Aceton	–	–57	–78	–208	–292
<b>XIX</b>	0.1, Aceton	–	+90	0	–	–
<b>XXI</b>	0.2, $\text{CHCl}_3$	–49	–56	–69	–	–
<b>XXII</b>	0.5, $\text{CHCl}_3$	–44	–38	–48	–76	–
<b>XXIII</b>	0.2, $\text{CHCl}_3$	+198	+218	+244	+416	+1470

### Hydrosilylierungen

*Allgemeines:* Die experimentellen Einzelheiten sind in den Tabellen 1 – 7 angegeben. Die aufgeführten Werte sind Mittelwerte mehrerer Ansätze. Reproduzierbarkeit der optischen Induktion etwa  $\pm 1.5\%$ . Anwesenheit von Sauerstoff bei den katalytischen Hydrosilylierungen führt meist zu drastisch verminderten optischen Induktionen.

Die in den Tabellen 1 – 7 aufgeführten „% Hydrosilylier.“ sind die gefundenen prozentualen Verhältnisse von entstandenem Alkohol zu eingesetztem Keton, nach der Aufarbeitung im Destillat durch Gaschromatographie bestimmt. Daß die erzielten Umsätze nur selten quantitativ sind,

ist neben der geringen Aktivität einiger der eingesetzten Katalysatoren auf Nebenreaktionen zurückzuführen, wie die Hydrosilylierung der Enolform der Ketone<sup>24,54,55</sup>). So wird unter einer beobachtbaren schwachen Wasserstoffentwicklung bei katalytischen Hydrosilylierungen ein Teil des Acetophenons in den Silylenolether  $C_6H_5C[OSiH(C_6H_5)_2]=CH_2$  übergeführt, der bei der Hydrolyse wieder Acetophenon ergibt. Bei den einzelnen Hydrosilylierungsansätzen wurde nicht geprüft, wieweit diese Silylenolether-Bildung für die unvollständigen Umsätze verantwortlich ist. Mit dieser Nebenreaktion läßt sich jedoch erklären, warum sich bei Erhöhung der Katalysatorkonzentrationen die Umsätze meist nicht wesentlich verbessern lassen (Tab. 1, Nr. 1–17).

Die bei der Katalyse entstehenden Silylether  $HSi(C_6H_5)_2(OCHRR')$ , die als Monosilan theoretisch mit einem weiteren mol Keton reagieren könnten, sind in Gegenwart der hier untersuchten Katalysatorsysteme nicht mehr hydrosilylierungsaktiv<sup>14</sup>). Eine Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung der Iminfunktion<sup>56</sup> der Liganden konnte ohne Zusatz von Phosphanen auch bei höheren Temperaturen nicht erreicht werden<sup>14</sup>).

**Acetophenon:** Die Durchführung und Aufarbeitung der Hydrosilylierungen sowie die Bestimmung der chemischen und optischen Ausbeute erfolgten wie beschrieben<sup>13</sup>). 1-Phenylethanol hat unverdünnt,  $[\alpha]_D^{22} = -43.5^\circ$  (Flüssigkeit)<sup>57</sup>), und in Lösung,  $[\alpha]_D^{22} = -52.5^\circ$  ( $c = 2.27$ ,  $CH_2Cl_2$ )<sup>56</sup>), sehr unterschiedliche Drehwerte. Zur Berechnung der optischen Ausbeute von Acetophenon enthaltendem 1-Phenylethanol wurde eine Eichkurve (Drehwert gegen Acetophenon/1-Phenylethanol-Gemisch) aufgestellt, die ein lineares Ansteigen des 1-Phenylethanol-Drehwerts mit steigendem Acetophenongehalt zeigt<sup>14</sup>). Durch Ausgleichsrechnung ergeben sich für die  $Na_D$ -Linie und 578 nm folgende Eichgeraden:

$$[\alpha]_D^{22} = 58.370 - 0.1394 \cdot x$$

$$[\alpha]_{578}^{22} = 61.198 - 0.1598 \cdot x$$

Dabei bedeutet  $x$  den gaschromatographisch bestimmten Prozentgehalt an 1-Phenylethanol im Gemisch mit unumgesetztem Acetophenon. Die optische Ausbeute berechnet sich dann mit  $\alpha_{578}$  = Drehwert der Probe und  $d$  = Küvettenlänge in dm nach folgender Formel:

$$\text{opt. Ausb.} = \frac{\alpha_{578} \cdot 100}{x \cdot d} \cdot \frac{1}{61.198 - 0.1598 \cdot x}$$

**Benzylmethylketon:** Durchführung der Katalyse, Aufarbeitung, Gaschromatographie und Polarimetrie wie für Acetophenon beschrieben<sup>13</sup>).

**tert-Butylmethylketon:** Zur Aufarbeitung versetzt man die Reaktionsmischung bei  $0^\circ C$  mit 5 ml Methanol und 5 ml 2 N wäßriger KOH-Lösung. Nach 1 h Rühren im sich erwärmenden Eisbad setzt man 20 ml Wasser zu und schüttelt zunächst mit 50 ml und dann mit 30 ml Ether aus. Die organische Phase wird mit 20 ml Wasser gewaschen und mit  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Filtrieren und Entfernen von Ether und Methanol wird das Produkt im Wasserstrahlvak. destilliert und gaschromatographisch (3% FFAP, 2 m, Säulentemp.  $50^\circ C$ , Einspritzblock  $100^\circ C$ ) sowie polarimetrisch vermessen.

**Optische Reinheiten:** Die optischen Ausbeuten für das Substrat tert-Butylmethylketon sind in der Literatur teilweise auf viel zu hohe Drehwerte des isolierten Silylethers bezogen<sup>24</sup>). In der vorliegenden Arbeit wurde die optische Ausbeute für die Substrate Benzylmethylketon und tert-

Butylmethylketon wie bei anderen Autoren üblich<sup>27)</sup> ohne Korrektur der Verdünnungseffekte auf die optisch reinen Alkohole bezogen:

(S)-(+)-1-Phenyl-2-propanol	$[\alpha]_{436}^{20} = +58.48^\circ$ (Flüssigkeit) <sup>58)</sup> ,
(S)-(+)-3,3-Dimethyl-2-butanol	$[\alpha]_{436}^{20} = +15.55^\circ$ (Flüssigkeit) <sup>58)</sup> .

- 1) 13. Mitteil.: *H. Brunner* und *A. F. M. M. Rahman*, *Z. Naturforsch.*, Teil B, im Druck.
- 2) *B. Heil*, *S. Törös*, *J. Bakos* und *L. Marko*, *J. Organomet. Chem.* **175**, 229 (1979).
- 3) *S. Törös*, *B. Heil*, *L. Kollar* und *L. Marko*, *J. Organomet. Chem.* **197**, 85 (1980).
- 4) *H. Fujitsu*, *E. Matsumura*, *K. Takeshita* und *I. Mochida*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* **1** **1981**, 2650.
- 5) *T. Hayashi*, *T. Mise* und *M. Kumada*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4351.
- 6) *J. Soldar*, *Chem. Tech.* **1975**, 421.
- 7) *J. D. Morrison* und *W. F. Masler*, *Adv. Catal.* **25**, 81 (1976).
- 8) *H. B. Kagan* in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg. *G. Wilkinson*, *F. G. A. Stone* und *E. W. Abel*), Vol. 8, S. 463, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 9) *I. Ojima*, *K. Yamamoto* und *M. Kumada* in *Aspects of Homogeneous Catalysis* (Hrsg. *R. Ugo*), Vol. 3, S. 185, D. Reidel, Dordrecht 1977.
- 10) *R. J. P. Corriu* und *J. J. E. Moreau*, *J. Organomet. Chem.* **85**, 19 (1975).
- 11) *K. Yamamoto*, *T. Hayashi* und *M. Kumada*, *J. Organomet. Chem.* **46**, C 65 (1972).
- 12) *I. F. Peyronel*, *H. B. Kagan* und *J. C. Fiaud*, *J. Chem. Res.* (M) **1980**, 4047; (S) **1980**, 320.
- 13) *H. Brunner* und *G. Riepl*, *Angew. Chem.* **94**, 369 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 377 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 769.
- 14) *G. Riepl*, Dissertation, Univ. Regensburg 1983.
- 15) *T. H. Johnson*, *K. C. Klein* und *S. Thomen*, *J. Mol. Catal.* **12**, 37 (1981).
- 16) *T. Hayashi*, *K. Yamamoto*, *K. Kasuga*, *H. Omizu* und *M. Kumada*, *J. Organomet. Chem.* **113**, 127 (1976).
- 17) *T. Hayashi*, *K. Yamamoto* und *M. Kumada*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4405.
- 18) *H. Brunner*, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 19) *G. Zassinovich*, *A. Camus* und *G. Mestroni*, *J. Organomet. Chem.* **133**, 377 (1977).
- 20) *H. Brunner*, *G. Riepl*, *I. Bernal* und *W. H. Ries*, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 21) *H. v. d. Poel* und *G. v. Koten*, *Inorg. Chem.* **20**, 2950 (1981).
- 22) *H. v. d. Poel*, *G. v. Koten*, *M. Kokkes* und *C. H. Stam*, *Inorg. Chem.* **20**, 2941 (1981).
- 23) *H. v. d. Poel*, *G. v. Koten* und *G. C. v. Stein*, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1981**, 2164.
- 24) *N. C. Payne* und *D. W. Stephan*, *Inorg. Chem.* **21**, 182 (1982).
- 25) *I. Ojima*, *T. Kogure*, *M. Kumagai*, *S. Horiuchi* und *T. Sato*, *J. Organomet. Chem.* **122**, 83 (1976).
- 26) *I. Ojima* und *Y. Nagai*, *Chem. Lett.* **1974**, 223.
- 27) *W. Dumont*, *I. C. Poulin*, *T. P. Dang* und *H. B. Kagan*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8295 (1973).
- 28) *H. B. Kagan*, *Pure Appl. Chem.* **43**, 401 (1975).
- 29) *H. Brunner*, *W. A. Herrmann* und *J. Wachter*, *J. Organomet. Chem.* **107**, C 11 (1976).
- 30) *H. Brunner*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 250 (1979).
- 31) *H. Brunner* und *A. F. M. M. Rahman*, *Chem. Ber.* **117**, 710 (1984).
- 32) *H. Brunner* und *J. Doppelberger*, *Chem. Ber.* **111**, 673 (1978).
- 33) *F. Joo* und *E. Trocsanji*, *J. Organomet. Chem.* **231**, 63 (1982).
- 34) *T. Hayashi*, *K. Yamamoto* und *M. Kumada*, *J. Organomet. Chem.* **112**, 253 (1976).
- 35) *Z. Nagy-Magos*, *S. Vastog*, *B. Heil* und *L. Marko*, *J. Organomet. Chem.* **171**, 97 (1979).
- 36) *Z. Nagy-Magos*, *P. Kvintovics* und *L. Marko*, *Trans. Met. Chem.* **5**, 186 (1980).
- 37) *T. Hayashi*, *K. Yamamoto* und *M. Kumada*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 331.
- 38) *I. Ojima*, *T. Kogure* und *M. Kumagai*, *J. Org. Chem.* **42**, 1671 (1977).
- 39) *T. Kogure* und *I. Ojima*, *J. Organomet. Chem.* **234**, 249 (1982).
- 40) *H. Brunner* und *W. Pieronczyk*, *Angew. Chem.* **91**, 655 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 620 (1979).
- 41) *H. B. Kagan* und *T. P. Dang*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3189 (1972).
- 42) *W. C. Anthony*, *J. Org. Chem.* **25**, 2049 (1960).
- 43) *W. G. Ramsey*, *J. Am. Pharm. Assoc.* **40**, 564 (1951).
- 44) *W. J. Taylor*, *Helv. Chim. Acta* **33**, 164 (1950).

- 45) *W. Leithe*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 660 (1932).  
46) *H. Siegel* und *W. Himmele*, Angew. Chem. **92**, 182 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 178 (1980).  
47) *D. Heinert* und *A. E. Martell*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3257 (1962).  
48) *M. Bergmann*, *H. Enßlin* und *L. Kervas*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1034 (1925).  
49) *F. C. McIntire*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1377 (1947).  
50) *G. Brauer*, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 3, S. 1897, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.  
51) *J. W. Suggs*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 489 (1979).  
52) *R. Cramer*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 217 (1964).  
53) Lit.<sup>50)</sup>, S. 1906.  
54) *J. Bones* und *J. Hetflejs*, Coll. Czech. Chem. Commun. **41**, 2264 (1976).  
55) *R. J. P. Corriu* und *J. J. E. Moreau*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 38.  
56) *N. Langlois*, *T. P. Dang* und *H. B. Kagan*, Tetrahedron Lett. **1973**, 4865.  
57) *U. Nagai*, *T. Shishido*, *R. Ciba* und *H. Mitsuhashi*, Tetrahedron **21**, 1701 (1965).  
58) *R. H. Pickard* und *J. Kenyon*, J. Chem. Soc. **105**, 1115 (1914).

[214/83]