

Asymmetrische Katalysen, 45¹⁾

Enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/$ Pyridinyloxazolin-Katalysatoren

Henri Brunner* und Uwe Obermann

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

Eingegangen am 2. September 1988

Keywords: Enantioselective hydrosilylation / Optically active secondary alcohols / Rhodium/pyridinyloxazoline catalysts

21 optisch aktive 2-(2-Pyridinyl)oxazoline werden ausgehend von 2-Cyanpyridin und optisch reinen Aminoalkoholen synthetisiert. Die neuen Pyridinyloxazoline werden als Cokatalysatoren zusammen mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ als homogene in-situ-Katalysatoren bei der enantioselektiven Hydrosilylierung von prochiralen Ketonen mit Diphenylsilan eingesetzt. Dabei wird aus Acetophenon nach Hydrolyse 1-Phenylethanol mit bis 83.4% ee erhalten. Drei weitere prochirale Ketone werden in die Untersuchungen einbezogen. Die optischen Induktionen sind vom Rhodium/Ligand-, Rhodium/Keton- und Keton/Silan-Verhältnis sowie vom Lösungsmittel abhängig. Hydrosilylierungen im Lösungsmittel CCl_4 führen, verglichen mit anderen organischen Lösungsmitteln, ausnahmslos zu verbesserten chemischen Ausbeuten und optischen Induktionen als Folge einer Veränderung der katalytisch aktiven Spezies durch oxidative Addition von CCl_4 .

Asymmetric Catalysis, 45¹⁾. — Enantioselective Hydrosilylation of Ketones with $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{Pyridinyloxazoline Catalysts}$

21 optically active 2-(2-pyridinyl)oxazolines are synthesized from 2-cyanopyridine and optically pure amino alcohols. The new pyridinyloxazolines are used as cocatalysts together with $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ as homogeneous in situ catalysts in the enantioselective hydrosilylation of prochiral ketones with diphenylsilane. After hydrolysis, 1-phenylethanol is produced in 83.4% ee from acetophenone. Another three ketones are included into these investigations. The optical purity depends on the rhodium/ligand, rhodium/ketone, and ketone/silane ratio as well as on the solvent. Compared with other organic solvents, hydrosilylations in the solvent CCl_4 without exceptions result in better chemical yields and optical purities as consequence of a change in the catalytically active species due to oxidative addition of CCl_4 .

In asymmetrischen Katalysen multipliziert sich die im Katalysator steckende chirale Information bei der Bildung der optisch aktiven Produkte. In Übergangsmetall-Katalysatoren wird die chirale Information in der Regel in Form von optisch aktiven Phosphorliganden eingebracht. Diese Phosphorliganden sind jedoch meist schwierig herzustellen und, wenn käuflich erhältlich, sehr teuer. Deshalb streben wir seit einiger Zeit danach, optisch aktive Phosphorliganden durch einfach herstellbare und billige optisch aktive Stickstoffliganden zu ersetzen^{2,3)}. Dies führt vor allem bei der Hydrosilylierung prochiraler Ketone mit Diphenylsilan zum Erfolg. Bei dieser Reaktion haben sich Pyridinylimine und insbesondere Pyridinylthiazolidine bewährt^{4–8)}.

lierung von prochiralen Ketonen mit Diphenylsilan. Weitergehende Informationen sind in der Dissertation Obermann¹⁰⁾ enthalten.

2-(2-Pyridinyl)-2-oxazoline

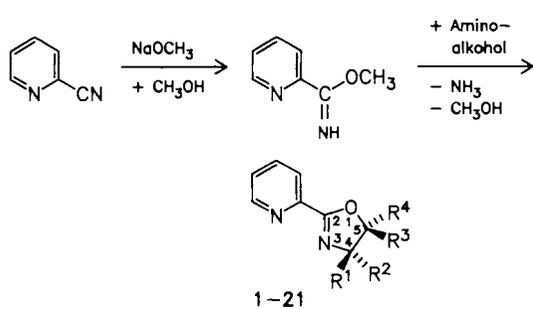
Synthese

Die Darstellung der Oxazoline **1–21** geht aus von 2-Cyanpyridin, das sich basenkatalysiert mit Methanol in Methyl-2-pyridincarboximidat überführen läßt^{11,12)}. Die Kondensation dieses Iminoethers mit optisch aktiven α -Aminoalkoholen verläuft ohne Racemisierung mit guten Ausbeuten¹³⁾ (Schema 1).

Der Ringschluß zu den Oxazolen erfolgt bei 60°C in Anwesenheit eines sauren Katalysators unter Abspaltung von Ammoniak und Methanol. Ausbeuten zwischen 54 und 82% werden erreicht, wenn das Gleichgewicht durch Entfernen der flüchtigen Produkte mit Hilfe eines kontinuierlichen Stickstoffstroms auf die Produktseite verschoben wird. Die Reaktionsmischungen enthalten in einigen Fällen spektroskopisch leicht von den Oxazolen unterscheidbare, offenkettige Amide bzw. Ester¹⁰⁾. Die festen Oxazoline lassen sich durch Umkristallisation reinigen. Die öligen oder harzigen Verbindungen wurden ausnahmslos durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Die Oxazoline **2, 3** sind über die käuflichen Aminoalkohole (*R*)- und (*S*)-2-Aminobutanol zugänglich. Für die Syn-

Schema 1



L	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Konfig.
1	H	CH ₃	H	H	(4S)-(-)
2	C ₂ H ₅	H	H	H	(4R)-(+)
3	H	C ₂ H ₅	H	H	(4S)-(-)
4	[CH ₂] ₂ CH ₃	H	H	H	(4R)-(+)
5	H	[CH ₂] ₃ CH ₃	H	H	(4S)-(-)
6	H	CH(CH ₃) ₂	H	H	(4S)-(-)
7	H	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	H	(4S)-(-) ^{a)}
8	H	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	(4S)-(-)
9	H	C(CH ₃) ₃	H	H	(4S)-(-)
10	C ₆ H ₅	H	H	H	(4R)-(+)
11	C ₆ H ₁₁	H	H	H	(4R)-(+)
12	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	(4S)-(-)
13	H	[CH ₂] ₂ SCH ₃	H	H	(4S)-(-)
14	H	H	CH ₃	H	(5S)-(+)
15	H	H	H	C ₆ H ₅	(5R)-(-)
16	H	CH ₃	H	C ₆ H ₅	(4S,5R)-(+)
17	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	(4R,5S)-(-)
18	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	(4S,5S)-(-)
19	H	CH ₂ OH	C ₆ H ₅	H	(4S,5S)-(+)
20	H	CH ₂ OCH ₃	C ₆ H ₅	H	(4S,5S)-(+)
21	H	Bornyl	H	Bornyl	(4R,5S)-(+) ^{b)}

a) Konfiguration des Asymmetrie-zentrums in der 1-Methylpropyl-Seitenkette (S). — b) Konfiguration der Brückenkopfkohlenstoff-atome: CMe (R), CH (S).

these von **1** und **4–13** werden die optisch reinen Aminoalkohole verwendet, die bei der Reduktion der entsprechenden Aminosäuren mit LiAlH₄ entstehen^{14–17}. Im Fall von **11** ist vorher eine zusätzliche katalytische Reduktion der Phenylgruppe von D-(-)-Phenylglycin notwendig¹⁸. Die Liganden **14** und **15** werden ausgehend von den Hydroxysäuren L-(+)-Milchsäure und D-(-)-Mandelsäure hergestellt. Dazu werden die Säuren über die Methylester in die Carbonsäureamide übergeführt und auf dieser Stufe analog den Aminosäuren reduziert^{19–23}.

Die enantiomeren Oxazoline **16** und **17**, aus den Aminoalkoholen (1S,2R)-(+)- und (1R,2S)-(-)-Norephedrin hergestellt, sind fest, das aus (1S,2S)-(-)-Norpseudoephedrin synthetisierte Diastereomere **18** dagegen ist ölig. Für das von (1S,2S)-(+)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol abgeleitete Oxazolin sind zwei Isomere möglich, von denen jedoch nur **19** gebildet wird²⁴.

Das Hydroxymethyl-oxazolin **19** läßt sich mit Natriumhydrid in das entsprechende Alkoholat überführen, das mit Methyljodid zum Methylether **20** umgesetzt werden kann²⁴. In Oxazolin **21** wird das (+)-Camphergerüst folgendermaßen eingeführt. Durch Oxidation von (+)-Campher mit Selen-dioxid wird 2,3-Bornandion erhalten, das mit Hydroxyl-

amin selektiv oximiert werden kann^{25–27}. Das entstehende 3-(Hydroxyimino)-2-bornanon wird mit LiAlH₄ in den Aminoalkohol (+)-*cis,exo*-3-Amino-2-hydroxybornan übergeführt, der zu **21** umgesetzt wird^{10,26}.

Spektren

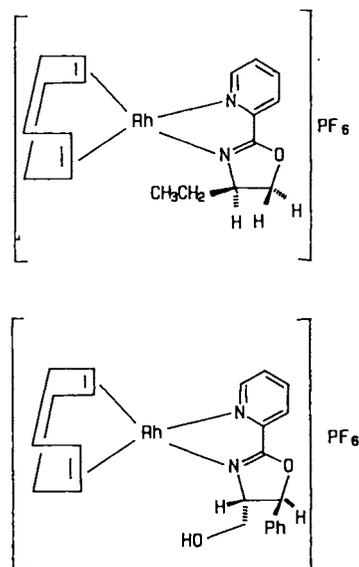
Die Methylenprotonen 4-H des Oxazolinrings sind diastereotop und koppeln mit 5-H unter Bildung von ABX-Spektren. Die zu 5-H *trans*-ständigen Protonen 4-H verfügen ausnahmslos über höhere J_{4,5}-Kopplungskonstanten, und ihre Signale sind stärker tieffeldverschoben als bei den zu 5-H *cis*-ständigen 4-Protonen¹⁰.

Hinsichtlich der Hauptfragmentierung in den Massenspektren unterscheiden sich die einzelnen Oxazoline nur wenig. Die Spektren weisen den Molekülpeak geringer Intensität und in den meisten Fällen einen Basispeak bei m/z = 147 auf, der einem Oxazolinfragment nach Abspaltung des Alkylrests an C-4 entspricht. Im Unterschied dazu erfolgt bei den Oxazolinen **10**, **15**, **16–20** ein Bindungsbruch zwischen C-4 und C-5, wobei Benzaldehyd aus den Oxazolinmolekülen abgespalten wird¹⁰.

Rhodium-Komplexe

Die Oxazoline **2** und **19** ergeben beim Rühren in Methanol mit [Rh(COD)Cl]₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) nach Zugabe von Ammonium-hexafluorophosphat die stöchiometrischen Rhodiumkomplexe [Rh(COD)**2**]PF₆ und [Rh(COD)**19**]PF₆ (Schema 2) in Form der Hexafluorophosphate, die massenspektrometrisch bzw. ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden können. Die Verbindungen sind tiefrot, in Methanol, Chloroform, Aceton und THF gut löslich und auch in Lösung relativ luftstabil¹⁰.

Schema 2

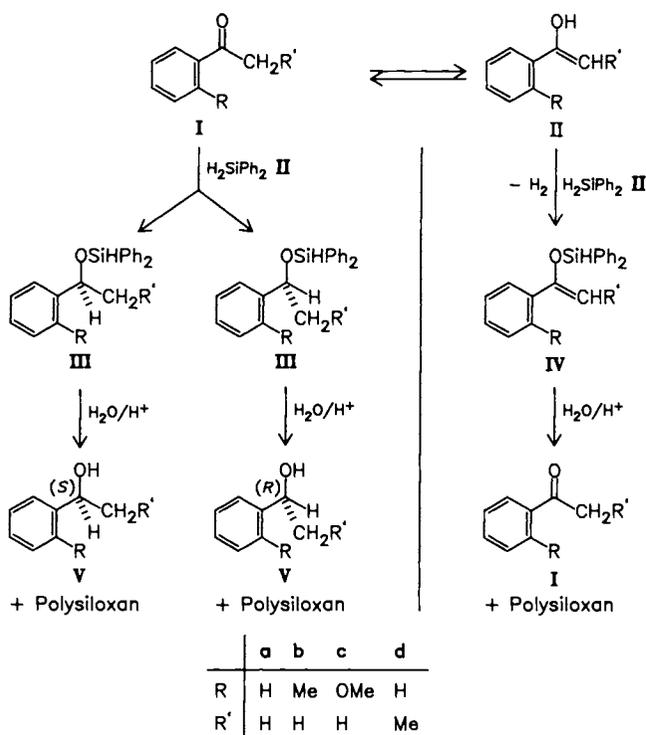


Hydrosilylierungen

Bei der katalytischen Hydrosilylierung von Ketonen führt die Addition einer Si-H-Bindung an die Carbonylgruppe

primär zu Silylethern, die im nachfolgenden Schritt durch saure bzw. alkalische Hydrolyse zu den Alkoholen gespalten werden können²⁸). Ein optisch aktiver Katalysator ist in der Lage, zwischen *re*- und *si*-Seite eines prochiralen Ketons zu unterscheiden und die Bildung der Silylether enantioselektiv zu steuern. Parallel zur Reduktion der Carbonylgruppe läuft die Hydrosilylierung der Enolform enolisierbarer Ketone ab. Dabei entsteht unter Wasserstoffentwicklung der Silylenol-ether **IVa**, der sich ebenso durch β -Eliminierung aus dem komplexierten Acetophenon **Ia** bilden kann²⁹) und der bei der hydrolytischen Aufarbeitung unter Rückbildung von Acetophenon reagiert. Verschiedene Katalysatoren beschleunigen diese beiden Reaktionen in unterschiedlichem Ausmaß (Schema 3).

Schema 3



Analytik

Eine Analytik, wie im folgenden für die Hydrosilylierung von Acetophenon (**Ia**) beschrieben, wurde auch bei den Hydrosilylierungen der Ketone **Ib–d** angewandt¹⁰).

Das Reaktionsgemisch enthält mit den Edukten [**Ia** und Diphenylsilan (**II**)] sowie den Produkten [Diphenylsilyl-1-phenylethyl-ether (**IIIa**) und Silylenol-ether **IVa**] vier verschiedene Komponenten, deren ¹H-NMR-Signale sich zur Bestimmung von Hydrosilylierungsgrad (Bildung von **IIIa** und **IVa**) und chemischer Ausbeute [**IIIa**, das bei der Hydrolyse 1-Phenylethanol (**Va**) ergibt] heranziehen lassen. In die Rechnungen gehen die Signalintensitäten des Methyl-Doublets von **IIIa**, des Methylsingulets von **Ia** und der Singuletsignale der Silylprotonen von **IIIa** und **IVa** ein. Die Signale der vinylständigen Protonen von **IVa** bei 4.5 und 4.8 ppm (tieffeldverschobenes Signal durch Methinquantett

von **IIIa** überlagert) sind an der geringen geminalen Kopplung von $J = 2.5$ Hz zu erkennen¹⁰). Aus den oben angeführten Integralen **I** lassen sich nach folgenden Formeln Hydrosilylierungsgrad und chemische Ausbeute berechnen.

$$\text{Hydrosilylierungsgrad} = \frac{I_{(\text{CH}_3)\text{A}} + 3 \cdot I_{(\text{SiH})\text{B}}}{I_{(\text{CH}_3)\text{C}} + I_{(\text{CH}_3)\text{A}} + 3 \cdot I_{(\text{SiH})\text{B}}} \cdot 100$$

$$(A = \text{IIIa}, B = \text{IVa}, C = \text{Ia}).$$

Hydrosilylierungsgrad und chemische Ausbeute schwanken bis zu $\pm 5\%$.

Da bei der Hydrolyse des Silylenol-ethers **IVa** Acetophenon (**Ia**) zurückgebildet wird, muß dies bei der Berechnung der chemischen Ausbeute wie folgt berücksichtigt werden.

$$\text{Chemische Ausbeute} = \frac{I_{(\text{SiH})\text{A}}}{I_{(\text{SiH})\text{B}} + (0.33 \cdot I_{(\text{CH}_3)\text{C}}) + I_{(\text{SiH})\text{A}}} \cdot 100$$

Die bei der Hydrosilylierung erhaltenen optisch aktiven sekundären Alkohole werden zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit *tert*-Butylisocyanat zu Urethanen derivatisiert und diese an einer chiralen Quarzkapillarsäule (Chirasil-L-Val, 50 m) vermessen. Die Reproduzierbarkeit liegt unterhalb von 1% ee.

R-Isomere werden in der Regel vor den *S*-Isomeren eluiert³⁰). Bei Basislinientrennung der Enantiomerenpeaks kann die optische Reinheit der Produkte nach folgender Formel berechnet werden ($A_R, A_S =$ Flächenintegrale).

$$ee = \frac{|A_R - A_S|}{A_R + A_S} \cdot 100\%$$

Die Reproduzierbarkeit der Hydrosilylierungen wurde jeweils durch zwei Parallelansätze überprüft. Traten Abweichungen von mehr als $\pm 2\%$ in der optischen Reinheit auf, wurde ein 3. bzw. 4. Ansatz durchgeführt.

Abhängigkeit von Hydrosilylierungsgrad, chemischer Ausbeute und Enantiomerenüberschuß von den Reaktionsparametern

Im Standardexperiment wird der Katalysator *in situ* aus [Rh(COD)Cl]₂ und einem fünffachen Überschuß (bezogen auf ein Äquivalent Rh) Pyridinyloxazolin hergestellt. Durch Zugabe von 2 ml Lösungsmittel und 1 ml (8 mmol) Acetophenon (Rh/Substrat 1:200) wird eine tiefrote homogene Lösung erhalten. Anschließend werden bei 0°C 1.6 ml (8 mmol) Diphenylsilan zugegeben. Dann wird die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Parameter wie Lösungsmittel, Oxazolintyp, Rhodium/Ligand-, Rhodium/Substrat- und Substrat/Silan-Verhältnis wurden für das Standardsystem [Rh(COD)Cl]₂/Oxazolin/Acetophenon/Diphenylsilan (Tabellen 1–6) gezielt variiert, um die Auswirkungen auf Hydrosilylierungsgrad, chemische Ausbeute und optische Induktion zu untersuchen. In Tab. 7 sind die Hydrosilylierungen der prochiralen Ketone Propiophenon, 2-Methyl- und 2-Methoxyacetophenon beschrieben. Weitere Ergebnisse finden sich in Lit.¹⁰).

Lösungsmittelabhängigkeit

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrosilylierung von Acetophenon [PE = Petrolether (40–60°C)]

[Rh(COD)Cl] ₂ / H ₂ SiPh ₂						
Substrat	Acetophenon	Rh/Ligand	= 1:5			
Temperatur	0→20°C	Rh/Substrat	= 1:200			
Reaktionszeit	18 h	Substrat/Silan II	= 1:1			
Lösungsmittelvariation		Ligand	2			
Lösungs- mittel	Hydro- silylie- rungs- grad (%)	chem. Ausb. (%)	Induktion e.e. (%)	± %	Kon- fig.	Zahl der Ver- suche
ohne	89	60	39.8	1.2	S	4
Toluol	88	66	31.8	0.4	S	6
Benzol	92	60	31.0	0.6	S	2
Pentan	77	45	28.4	0.1	S	2
PE	89	48	24.2	1.0	S	2
Ether	91	60	34.0	0.7	S	3
THF	93	51	24.0	0.2	S	2
Dioxan	86	53	25.2	0.2	S	2
CH ₂ Cl ₂	96	71	23.8	0.8	S	2
CH ₂ CICH ₂ Cl	96	72	22.2	0.9	S	2
CHCl ₃	95	76	15.2	1.6	S	2
CCl ₄	98	93	56.6	1.6	S	4
CH ₃ CN	98	63	16.8	2.0	S	2

Tab. 2. Variation der Oxazolinliganden 1–21 bei der Hydrosilylierung von Acetophenon. Lösungsmittel Toluol (2 ml), sonst wie Tab. 1

Ligand	Hydro- silylie- rungs- grad (%)	chem. Ausb. (%)	Induktion e.e. (%)	± %	Kon- fig.	Zahl der Ver- suche
1	62	42	25.5	0.1	R	2
2	88	66	31.8	0.4	S	6
3	93	66	34.4	1.2	R	2
4	73	40	20.2	1.9	S	2
5	90	56	23.0	1.2	R	2
6	93	77	37.4	0.6	R	2
7	72	44	32.8	0.4	R	2
8	92	63	39.8	1.1	R	2
9	93	77	70.1	0.1	R	2
10	100	63	26.5	0.3	S	2
11	91	69	33.8	0.2	S	2
12	81	58	39.6	0.2	R	3
13	91	57	3.6	0.5	R	2
14	33	19	4.3	0.3	S	2
15	27	16	4.2	0.2	R	3
16	89	66	34.7	0.9	S	2
17	91	69	33.8	0.2	R	2
18	92	68	53.6	0.2	S	2
19	88	51	8.7	0.7	R	3
20	88	69	24.3	1.9	R	2
21	86	48	1.7	0.5	R	2

Tab. 3. Variation der Oxazolinliganden 1–21 bei der Hydrosilylierung von Acetophenon. Lösungsmittel CCl₄ (2 ml), sonst wie Tab. 1

Ligand	Hydro- silylie- rungs- grad (%)	chem. Ausb. (%)	Induktion e.e. (%)	± %	Kon- fig.	Zahl der Ver- suche
1	87	80	40.7	1.9	R	2
2	98	93	56.6	1.6	S	4
4	86	75	52.6	0.3	S	2
5	96	90	53.2	1.4	R	2
6	98	85	62.2	0.6	R	2
7	78	67	69.8	0.5	R	2
8	94	89	71.6	0.9	R	2
9	98	90	83.4	0.3	R	2
10	77	70	66.6	1.1	S	2
11	92	85	50.0	0.4	S	2
12	98	95	62.4	0.4	R	2
13	19	10	42.9	1.1	R	2
14	34	27	5.6	1.0	S	2
15	68	63	9.0	0.3	R	2
16	95	90	49.6	—	S	1
17	93	90	50.8	—	R	1
18	94	89	65.6	0.2	S	2
19	22	17	10.4	0.8	R	2
20	55	49	46.5	1.3	R	2
21	28	22	7.6	0.6	R	2

Die Enantioselektivitäten sind in den verwendeten Lösungsmitteln mit Ausnahme von CCl₄ zum Teil deutlich gegenüber dem Vergleichsexperiment ohne Solvens vermindert. Der prozentuale Anteil des Nebenproduktes Silylenol-ether IVa ist in allen Fällen mit 20 bis 30% relativ hoch. Das Lösungsmittel CCl₄ fällt in diesem Zusammenhang durch wesentlich höhere optische Induktionen und eine fast vollständige Unterdrückung der Nebenreaktion zum Silylenol-ether IVa auf. Aus diesem Grunde wurden fast alle folgenden Katalysen sowohl in Toluol- als auch in CCl₄-Lösung durchgeführt. Durch Absenken der Temperatur auf –20°C kann die optische Induktion geringfügig verbessert werden (längere Reaktionszeiten)¹⁰⁾.

Oxazolintyp

In den Tabellen 2 und 3 sind die mit den Oxazolinen 1–21 erzielten Ergebnisse zusammengestellt.

Die Oxazoline 1–13 ergeben 1-Phenylethanol (Va) entgegengesetzter Konfiguration, d. h. R-konfigurierte Liganden ergeben einen Überschuss des S-Alkohols und umgekehrt.

Innerhalb der Reihe 1–13 erzielt der an C-4 tert-Butyl-substituierte Ligand 9 mit 70.1% R (Toluol) bzw. 83.4% R (CCl₄) die besten Werte. Aus den Tabellen 2 bzw. 3 läßt sich ablesen, daß eine höhere Verzweigung der Alkylkette am C-4-Chiralitätszentrum in der Regel zu besseren optischen Induktionen führt. Der für 13 erhaltene unerwartet niedrige Enantiomerenüberschuss von 3.6% R (Toluol) ist möglicherweise auf die Thioethergruppe in der Seitenkette des Liganden zurückzuführen. In CCl₄ wird für 13 mit nahezu 40% die größte Verbesserung der optischen Induktion gegenüber dem Lösungsmittel Toluol, gleichzeitig jedoch eine stark herabgesetzte Hydrosilylierungsgeschwindigkeit beobach-

tet. Im Vergleich zu 1 und 10 erzielen die isomeren Oxazoline 14 und 15 nur geringe optische Induktionen. Zurückführen läßt sich dies auf die Verlagerung des Chiralitätszentrums von C-4 nach C-5 und die damit verbundene größere Entfernung der chiralen Information vom Metallzentrum, wenn man eine Koordination des Oxazolinliganden über

Pyridin-N und Oxazolin-N annimmt. Der Produktalkohol **Va** und die Liganden weisen hier gleiche Konfiguration auf. Überraschend ist, daß **14** und **15** nur geringe Hydrosilylierungsgrade und chemische Ausbeuten ergeben. Auch im Lösungsmittel CCl_4 verbessern sich chemische und optische Ausbeuten nicht wesentlich. Bei den Oxazolinen **16**, **17** und **18** wird die enantioselektive Bildung von 1-Phenylethanol wiederum durch das Chiralitätszentrum in Position 4 gesteuert. **18** ergibt eine 20% höhere Induktion als **16** und **17**, obgleich sich **18** nur in der *cis*-Stellung der Substituenten an C-4 bzw. C-5 von seinen Diastereomeren **16** und **17** unterscheidet. Wird die Hydroxygruppe des Oxazolins **19** verethert, erzielt der Ligand **20** in beiden verwendeten Solventien deutlich verbesserte Resultate. Das enttäuschende Ergebnis von Oxazolin **21** dürfte sterischen Effekten zuzuschreiben sein.

Die Ergebnisse der Hydrosilylierungen in CCl_4 sind, bezogen auf die optischen Induktionen, ohne Ausnahme wesentlich besser als in Toluol. Allerdings ist die Hydrosilylieraktivität der Oxazoline **13**, **19** und **21** im Lösungsmittel CCl_4 erheblich reduziert.

Rhodium/Ligand-Verhältnis

Aus Tab. 4 wird deutlich, daß die optischen Induktionen in Toluol bis zu einem Rhodium/Ligand-Verhältnis von 1:5 stark ansteigen, dann aber einen Grenzwert bei 36% ee erreichen. Vergleichbare Experimente in CCl_4 führen von Anfang an zu stark verbesserten optischen Induktionen. Ab Rhodium/Ligand-Verhältnissen größer 1:3 werden 56% ee erreicht. Damit bestätigt sich auch für Pyridinyloxazolin-Liganden der bei anderen $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ /Stickstoffligand-Katalysatoren beobachtete Trend, daß die optische Induktion bei der katalytischen Hydrosilylierung von prochiralen Ketonen bei Zugabe eines Stickstoffligand-Überschusses ansteigt⁴⁻⁸). Diesem Trend wurde durch die Wahl eines Rh/Ligand-Verhältnisses = 1:5 in den Tabellen 1-3 bereits Rechnung getragen.

Tab. 4. Variation des Rhodium/Ligand-Verhältnisses bei der Hydrosilylierung von Acetophenon. Ligand **2**, weitere Bedingungen wie in Tab. 1

Rh/Ligand	Hydrosilylierungsgrad (%)	chem. Ausb. (%)	Induktion e.e. (%)		Konfig.	Zahl der Versuche
			e.e.	± %		
1:1 ^{a)}	92	63	12.8	0.3	S	2
1:2 ^{a)}	97	69	23.2	1.2	S	2
1:3 ^{a)}	97	65	25.6	0.7	S	2
1:4 ^{a)}	93	61	27.0	1.1	S	2
1:5 ^{a)}	95	60	31.8	0.4	S	6
1:10 ^{a)}	91	62	34.4	1.8	S	2
1:20 ^{a)}	89	57	36.0	2.0	S	2
1:1 ^{b)}	97	73	42.0	1.2	S	2
1:2 ^{b)}	98	88	48.2	1.9	S	2
1:3 ^{b)}	100	96	53.9	1.3	S	2
1:4 ^{b)}	97	92	56.2	0.4	S	2
1:5 ^{b)}	98	93	56.6	1.6	S	4
1:10 ^{b)}	97	89	57.0	0.2	S	2
1:20 ^{b)}	100	96	56.8	1.4	S	2

^{a)} Lösungsmittel 2 ml Toluol. — ^{b)} Lösungsmittel 2 ml CCl_4 .

Rhodium/Substrat-Verhältnis

Eine Verminderung des Rh/Substrat-Verhältnisses von 1:50 auf 1:500 führt bei Verwendung von Toluol als Solvens zu einem Absinken des Enantiomerenüberschusses von 56 auf 10% ee. Gleichzeitig wird die Chemoselektivität (Verhältnis Silylether **IIIa**/Enolether **IVa**) innerhalb der Konzentrationsreihe ungünstiger. In CCl_4 sind die Katalysatoren vom Rh/Substrat-Verhältnis unabhängig und zeigen beim Übergang von 1:50 auf 1:500 nur eine geringe Abnahme der optischen Induktion bei gleichbleibend hoher Reaktivität und Chemoselektivität (Tab. 5).

Tab. 5. Variation des Rhodium/Substrat-Verhältnisses bei der Hydrosilylierung von Acetophenon. Lösungsmittel Toluol (2 ml), sonst wie Tab. 1

Rh/Substrat	Hydrosilylierungsgrad (%)	chem. Ausb. (%)	Induktion e.e. (%)		Konfig.	Zahl der Versuche
			e.e.	± %		
1:50	98	89	56.6	0.4	S	2
1:100	96	85	48.8	0.7	S	2
1:200	88	66	31.8	0.4	S	4
1:300	91	63	20.4	0.3	S	2
1:400	89	65	19.6	1.6	S	2
1:500	94	59	10.4	0.5	S	2
1:50 ^{a)}	98	95	60.2	0.3	S	2
1:100 ^{a)}	96	94	56.8	0.8	S	2
1:200 ^{a)}	98	93	56.6	1.6	S	4
1:400 ^{a)}	93	92	55.0	0.7	S	2

^{a)} Lösungsmittel 2 ml CCl_4 .

Substrat/Silan-Verhältnis

In Toluol sind Enantiomerenüberschuß und chemische Ausbeute extrem vom Substrat/Silan-Verhältnis abhängig, während im Vergleich dazu in CCl_4 -Lösung nur geringe Effekte beobachtet werden (Tab. 6). Umsatz und Hydrosilylierungsgrad sind bei Verhältnissen kleiner 1:1 auf die Silanmenge bzw. bei Verhältnissen größer 1:1 auf die Acetophenonmenge bezogen. Wird die stöchiometrisch notwendige Silanmenge um einen Faktor von 0.25 überschritten, dann nimmt die optische Induktion von 31.8 auf 18.8% ee ab.

Tab. 6. Variation des Substrat/Silan-Verhältnisses bei der Hydrosilylierung von Acetophenon. Lösungsmittel Toluol (2 ml), sonst wie Tab. 1

Substrat/Silan	Hydrosilylierungsgrad (%)	chem. Ausb. (%)	Induktion e.e. (%)		Konfig.	Zahl der Versuche
			e.e.	± %		
1:0.25	100	96	55.4	0.8	S	2
1:0.50	100	82	47.8	0.3	S	3
1:0.75	89	74	42.2	1.1	S	2
1:1.00	88	66	31.8	0.4	S	4
1:1.25	100	55	18.8	1.4	S	2
1:1.50	100	56	11.8	0.2	S	2
1:2.00	100	61	6.4	0.5	S	2
1:0.50 ^{a)}	97	96	55.4	0.2	S	2
1:1.50 ^{a)}	91	70	53.2	0.9	S	2

^{a)} Lösungsmittel 2 ml CCl_4 .

Gleiches Verhalten zeigen auch andere Oxazolinliganden, indem sie auf eine Herabsetzung der Substrat/Silan-Konzentration auf 1:0.5 mit einer deutlichen Zunahme der optischen Ausbeuten reagieren¹⁰⁾.

Substrat

In Tab. 7 sind die für die Lösungsmittel Toluol und CCl₄ erhaltenen Ergebnisse der vier unterschiedlich substituierten Ketone **1a–d** (Schema 3) zusammengestellt. 2-Methylacetophenon (**1b**) und Propiophenon (**1d**) weisen in beiden Lösungsmitteln geringere optische Induktionen auf als Acetophenon (**1a**) und 2-Methoxyacetophenon (**1c**). CCl₄ zeigt einen durchweg positiven Effekt auf Enantiomerenüberschuß und Chemoselektivität, allerdings bei herabgesetzter Hydrosilylieraktivität im Fall von Propiophenon (**1d**).

Tab. 7. Substratabhängigkeit bei Hydrosilylierung von **1a–d**. Lösungsmittel Toluol (2 ml), sonst wie Tab. 1

Substrat	Hydrosilylierungsgrad (%)	chem. Ausb. (%)	Induktion e.e.		Konfig.	Zahl der Versuche
			(%)	± %		
Propiophenon	58	45	18.0	0.9	S	2
2-Methylacetophenon	69	28	19.6	1.5	S	2
2-Methoxyacetophenon	92	67	31.4	0.7	S	2
Acetophenon	88	66	31.8	0.4	S	4
Propiophenon ^{a)}	29	26	42.6	1.9	S	2
2-Methylacetophenon ^{a)}	72	59	47.5	1.3	S	2
2-Methoxyacetophenon ^{a)}	85	78	50.4	0.6	S	2
Acetophenon ^{a)}	98	93	56.6	1.6	S	4

^{a)} Lösungsmittel 2 ml CCl₄.

Diskussion

Bei der Rh-katalysierten enantioselektiven Reduktion prochiraler Ketone zu sekundären Alkoholen mit optisch aktiven Pyridinyloxazolin-Liganden sind die optischen Induktionen in CCl₄ durchschnittlich um ca. 20% ee höher als in Toluol. Außerdem wird die Nebenreaktion, Bildung des Silylenolethers **IV**, praktisch unterdrückt. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in Toluol und CCl₄ unterschiedliche katalytisch aktive Spezies vorliegen. Es ist bekannt, daß die Chlor-Kohlenstoffbindungen von CCl₄ durch Übergangsmetalle aktiviert werden³¹⁾. So kann z. B. die Rhodium-katalysierte Addition von Bromtrichlormethan an Styrol mit (–)-Diop asymmetrisch gesteuert werden³²⁾. Dabei wird die Polyhalogenverbindung oxidativ am Komplex addiert und auf das am Rhodium koordinierte Olefin übertragen. Auch bei unseren Rhodium/Pyridinyloxazolin-Katalysatoren nehmen wir eine oxidative Addition von CCl₄ an. Bisher gelang es jedoch nicht, das aktivierte CCl₄ an Olefine anzulagern. Weder bei 20 noch bei 80°C konnte mit Oxazolin **2**, [Rh(COD)Cl]₂ und Styrol in CCl₄ das zu erwartende Additionsprodukt 1,1,1,3-Tetrachlor-3-phenylpropan nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist außerdem,

daß das Katalysegemisch aus [Rh(COD)Cl]₂, Oxazolin **2**, Acetophenon und CCl₄ nach einer Periode des Alterns von 4 h keine Hydrosilylieraktivität mehr zeigt, wenn das Silan erst nach Ablauf dieser Zeit zugegeben wird.

Aus Ansätzen, die Acetophenon, Oxazolin **2** und [Rh(COD)Cl]₂ enthalten, fällt in Abwesenheit von Diphenylsilan innerhalb von 2–4 h eine orangefarbene Verbindung aus, ein Phänomen, das ausschließlich im Lösungsmittel CCl₄ zu beobachten ist. Der ausgefallene Komplex wurde massenspektrometrisch (FD in Methanol) untersucht. Das Molekül-Ion des Kations bei *m/z* = 524 und die Isotopenverteilung lassen auf einen einkernigen, kationischen Rhodium-Komplex der Zusammensetzung [(2)₂Rh(H)Cl]₂⁺ X[–] schließen. Der Komplex ist in Methanol mit rotbrauner Farbe löslich.

Der beobachtete CCl₄-Effekt scheint auf Rh-Komplexe von Pyridinyloxazolin-Liganden beschränkt zu sein, da andere Stickstoffliganden wie 4-(Methoxycarbonyl)-2-methyl-2-(2-pyridinyl)thiazolidin (Pythia) in CCl₄ keine besseren Resultate als in anderen Lösungsmitteln ergeben¹⁰⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Liganden und die Katalysen wurden unter N₂-Schutz in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das für die Chromatographie verwendete Kieselgel 60 (Akt. II) wurde 24 h bei 20°C im Hochvakuum entgast und mit Inertgas beladen.

¹H-NMR: Varian EM 360-L (60 MHz) und Bruker WM 250 (250 MHz). Lösungsmittel CDCl₃, rel. zu TMS, Kopplungskonstanten *J* in Hz. – GC: Varian Aerograph 1800 mit FID-Detektor, Integrator Spectra Physics SP-4100. – MS: Atlas CH-5 (EI), Finnigan MAT 311 A (FD); angegeben sind der Molekülpeak und die fünf intensivsten Massenpeaks¹⁰⁾. – Drehwerte: Perkin-Elmer Polarimeter 241.

Käufliche Edukte: 2-Cyanpyridin, (*R*)-(–)-2-Amino-1-butanol, (*S*)-(+)-2-Amino-1-butanol, (1*S*,2*R*)-(+)-Norephedrin · HCl, (1*R*,2*S*)-(–)-Norephedrin, (1*S*,2*S*)-(–)-Norpseudoephedrin · HCl, (1*S*,2*S*)-(+)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propanediol.

Synthese der Pyridinyloxazoline **1–21**: 10 ml (80 mmol) Methyl-2-pyridincarboximidat, 7.55 ml (80 mmol) Aminoalkohol und ein Tropfen konz. Salzsäure werden ohne Lösungsmittel 12 h bei 60°C gerührt. Durch Verblasen der flüchtigen Anteile (Ammoniak, Methanol) mit Stickstoff läßt sich das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verlagern. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte durch Kugelrohrdestillation bzw. Umkristallisation.

(*S*)-(–)-4-Methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**1**): Aminoalkohol: (*S*)-(+)-2-Amino-1-propanol aus L-(+)-Alanin. – Farblose Kristalle, Umkristallisation aus Ether (20 → –75°C), Schmp. 35°C, Sdp. 80–90°C/0.1 Torr, Ausb. 61%. – ¹H-NMR: δ = 1.40 (d, 3H, *J* = 6.6, CH₃), 4.05 [dd (ABX), 1H, *J*_{5,5} = *J*_{4,5} = 7.9, 5-H], 4.45 (m, 1H, 4-H), 4.62 [dd (ABX), 1H, *J*_{5,5} = 7.9, *J*_{4,5} = 9.4, 5-H], 7.39 (m, 1H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.04 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). – MS (EI): *m/z* (%) = 162 (M⁺, 83), 147 (100), 105 (37), 92 (52), 79 (95), 78 (62).

(*R*)-(+)-4-Ethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**2**) und (*S*)-(–)-4-Ethyl-2-(2-pyridinyl)oxazolin (**3**): Aminoalkohole: (*R*)-(–) bzw.

(S)-(+)-2-Amino-1-butanol. — Farblose Kristalle, Umkristallisation aus Ether (20 → -75°C), Schmp. 40°C, Sdp. 90–100°C/0.1 Torr, Ausb. 78%. — ¹H-NMR: δ = 1.03 (t, 3H, J = 7.4, CH₃), 1.59–1.88 (m, 2H, CH₂), 4.14 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = J_{4,5} = 8.0, 5-H], 4.32 (m, 1H, 4-H), 4.58 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.0, J_{4,5} = 9.4, 5-H], 7.39 (m, 1H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.05 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 176 (M⁺, 8), 148 (27), 147 (100), 119 (34), 92 (70), 78 (50).

(R)-(-)-4-Propyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (4): Aminoalkohol: (R)-(-)-2-Amino-1-pentanol aus D-(-)-Norvalin. — Farbloses Öl, Sdp. 120–130°C/0.1 Torr, Ausb. 64%. — ¹H-NMR: δ = 0.96 (t, 3H, J = 7.2, CH₃), 1.37–1.66 (m, 3H, CH₂), 1.69–1.84 (m, 1H, CH₂), 4.10 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = J_{4,5} = 8.0, 5-H], 4.35 [m (ABX), 1H, 4-H], 4.57 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.0, J_{4,5} = 9.5, 5-H], 7.35 (m, 1H, Py-5-H), 7.75 (m, 1H, Py-4-H), 8.02 (m, 1H, Py-3-H), 8.70 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 190 (M⁺, 2), 147 (65), 119 (51), 93 (48), 92 (100), 78 (92).

(S)-(-)-4-Butyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (5): Aminoalkohol: (S)-(+)-2-Amino-1-hexanol aus L-(+)-Norleucin. — Farbloses Öl, Sdp. 135–145°C/0.1 Torr, Ausb. 71%. — ¹H-NMR: δ = 0.92 (t, 3H, J = 6.7, CH₃), 1.33–1.87 (m, 6H, CH₂), 4.12 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = J_{4,5} = 8.1, 5-H], 4.36 (m, 1H, 4-H), 4.58 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.1, J_{4,5} = 9.4, 5-H], 7.37 (m, 1H, Py-5-H), 7.77 (m, 1H, Py-4-H), 8.04 (m, 1H, Py-3-H), 8.70 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 204 (M⁺, 7), 147 (86), 119 (55), 92 (100), 83 (53), 78 (82).

(S)-(-)-4-Isopropyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (6): Aminoalkohol: (S)-(+)-2-Amino-3-methyl-1-butanol aus L-(+)-Valin. — Farblose Kristalle, Umkristallisation aus Ether (20 → -75°C), Schmp. 53°C, Sdp. 110–120°C/0.1 Torr, Ausb. 63%. — ¹H-NMR: δ = 0.95 (d, 3H, J = 6.8, CH₃), 1.06 (d, 3H, J = 6.8, CH₃), 1.91 (m, 1H, CH), 4.19 (m, 2H, 4,5-H), 4.52 (m, 1H, 5-H), 7.39 (m, 1H, Py-5-H), 7.77 (m, 1H, Py-4-H), 8.06 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 190 (M⁺, 9), 147 (100), 146 (20), 119 (19), 92 (31), 78 (19).

(4S)-4-[(S)-1-Methylpropyl]-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (7): Aminoalkohol: (2S,3S)-(+)-2-Amino-3-methyl-1-pentanol aus L-(+)-Isoleucin. — Farbloses Öl, Sdp. 160–170°C/0.1 Torr, Ausb. 82%. — ¹H-NMR: δ = 0.89 (d, 3H, J = 6.7, CH₃), 0.96 (t, 3H, J = 7.4, CH₃), 1.23–1.35 (m, 1H, CH), 1.58–1.80 (m, 2H, CH₂), 4.18–4.33 (m, 2H, 4,5-H), 4.46–4.52 (m, 1H, 5-H), 7.37 (m, 1H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.05 (m, 1H, Py-3-H), 8.70 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 204 (M⁺, 9), 147 (100), 93 (56), 92 (87), 84 (60), 78 (80).

(S)-(-)-4-(2-Methylpropyl)-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (8): Aminoalkohol: (S)-(+)-2-Amino-4-methyl-1-pentanol aus L-(+)-Leucin. — Farbloses Öl, Sdp. 160–170°C/0.1 Torr, Ausb. 68%. — ¹H-NMR: δ = 0.98 (d, 6H, J = 5.9, CH₃), 1.41 (m, 1H, CH), 1.70–1.97 (m, 2H, CH₂), 4.06 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = J_{4,5} = 8.1, 5-H], 4.44 (m, 1H, 4-H), 4.60 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.1, J_{4,5} = 9.4, 5-H], 7.36 (m, 1H, Py-5-H), 7.76 (m, 1H, Py-4-H), 8.03 (m, 1H, Py-3-H), 8.70 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 204 (M⁺, 2), 147 (100), 119 (47), 105 (23), 92 (77), 78 (50).

(S)-(-)-4-tert-Butyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (9): Aminoalkohol: (S)-(+)-2-Amino-3,3-dimethyl-1-butanol aus L-(+)-tert-Leucin. — Farblose, feinfasrige Kristalle, Umkristallisation aus Petroläther (40–60°C) (20 → -30°C), Schmp. 69°C, Sdp. 125–135°C/0.1 Torr, Ausb. 72%. — ¹H-NMR: δ = 0.98 [s, 9H, (CH₃)₃], 4.13 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 10.3, J_{4,5} = 8.3, 5-H], 4.31 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = J_{4,5} = 8.6, 4,5-H], 4.45 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 10.3, J_{4,5} = 8.6, 5-H], 7.38 (m, 1H, Py-5-H), 7.81 (m, 1H, Py-4-H), 8.09 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 204 (M⁺, 8), 148 (97), 147 (100), 92 (71), 79 (48), 78 (66).

(R)-(-)-4-Phenyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (10): Aminoalkohol: (R)-(-)-2-Amino-2-phenylethanol aus D-(-)-Phenylglycin. — Gelbes, harziges Öl, Sdp. 195–205°C/0.1 Torr, Ausb. 65%. — ¹H-NMR: δ = 4.39 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = J_{4,5} = 8.5, 5-H], 4.89 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.5, J_{4,5} = 10.3, 5-H], 5.46 [dd (ABX), 1H, J_{4,5} = 10.3, J_{4,5} = 8.5, 4-H], 7.25–7.45 (m, 6H, arom. H, Py-5-H), 7.80 (m, 1H, Py-4-H), 8.18 (m, 1H, Py-3-H), 8.74 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 234 (M⁺, 29), 128 (37), 106 (100), 105 (70), 79 (66), 78 (36).

(R)-(+)-4-Cyclohexyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (11): Aminoalkohol: (R)-(-)-2-Amino-2-cyclohexylethanol aus D-(-)-Cyclohexylglycin¹⁸⁾. — Farblose, feinfasrige Kristalle, Umkristallisation aus Petroläther (40–60°C) (20 → -30°C), Schmp. 68°C, Sdp. 150–160°C/0.1 Torr, Ausb. 70%. — ¹H-NMR: δ = 1.05–2.07 (m, 11H, C₆H₁₁), 4.10–4.27 (m, 2H, 4,5-H), 4.50 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 7.8, J_{4,5} = 9.0, 5-H], 7.45 (m, 1H, Py-5-H), 7.76 (m, 1H, Py-4-H), 8.05 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 230 (M⁺, 12), 148 (54), 147 (100), 119 (33), 92 (46), 78 (49).

(S)-(-)-4-Benzyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (12): Aminoalkohol: (S)-(+)-2-Amino-3-phenyl-1-propanol aus L-(+)-Phenylalanin. — Gelbliches, zähes Öl, Sdp. 220–230°C/0.1 Torr, Ausb. 64%. — ¹H-NMR: δ = 2.75 [dd (ABX), 1H, J = 13.8, J_{4,CH₂} = 8.9, CH₂], 3.29 [dd (ABX), 1H, J = 13.8 Hz, J_{4,CH₂} = 5.5, CH₂], 4.23 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.6, J_{4,5} = 7.8, 5-H], 4.43 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.6, J_{4,5} = 9.4, 5-H], 4.65 (m, 1H, 4-H), 7.17–7.45 (m, 6H, arom. H, Py-5-H), 7.74 (m, 1H, Py-4-H), 8.05 (m, 1H, Py-3-H), 8.70 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 238 (M⁺, 18), 148 (11), 147 (100), 119 (18), 92 (38), 78 (16).

(S)-(-)-4-[2-(Methylthio)ethyl]-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (13): Aminoalkohol: (S)-(+)-2-Amino-4-(methylthio)-1-butanol aus L-(+)-Methionin. — Hellgelbes, zähes Öl, Sdp. 180–190°C/0.1 Torr, Ausb. 61%. — ¹H-NMR: δ = 1.81–2.12 (m, 2H, CH₂), 2.13 (s, 3H, SCH₃), 2.69 (m, 2H, CH₂), 4.14 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = J_{4,5} = 8.0, 5-H], 4.49 (m, 1H, 4-H), 4.63 [dd (ABX), 1H, J_{5,5} = 8.0, J_{4,5} = 9.6, 5-H], 7.40 (m, 1H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.03 (m, 1H, Py-3-H), 8.72 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 222 (M⁺, 20), 148 (100), 147 (40), 92 (31), 79 (44), 78 (96).

(S)-(+)-5-Methyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (14): Aminoalkohol: (S)-(+)-1-Amino-2-propanol aus L-(+)-Milchsäure^{19–22)}. — Farblose Kristalle, Umkristallisation aus Ether (20 → -75°C), Schmp. 33, Sdp. 95–105°C/0.1 Torr, Ausb. 70%. — ¹H-NMR: δ = 1.49 (d, 3H, J = 6.2, CH₃), 3.68 [dd (ABX), 1H, J_{4,4} = 14.9, J_{4,5} = 7.8, 4-H], 4.22 [dd (ABX), 1H, J_{4,4} = 14.9, J_{4,5} = 9.5, 4-H], 4.97 (m, 1H, 5-H), 7.38 (m, 1H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.05 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 162 (M⁺, 63), 147 (35), 119 (9), 118 (68), 79 (10), 78 (100).

(R)-(-)-5-Phenyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (15): Aminoalkohol: (R)-(-)-2-Amino-1-phenylethanol aus D-(-)-Mandelsäure^{19–22)}. — Hellgelbe Kristalle, Umkristallisation aus Ether (20 → -75°C), Schmp. 85°C, Ausb. 78%. — ¹H-NMR: δ = 4.08 [dd (ABX), 1H, J_{4,4} = 15.0, J_{4,5} = 8.2, 4-H], 4.55 [dd (ABX), 1H, J_{4,4} = 15.0, J_{4,5} = 10.2, 4-H], 5.75 [dd (ABX), 1H, J_{4,5} = 10.2, J_{4,5} = 8.2, 5-H], 7.28–7.38 (m, 6H, arom. H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.05 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). — MS (EI): m/z (%) = 224 (M⁺, 44), 118 (100), 107 (24), 105 (31), 79 (47), 78 (95).

(4S,5R)-(+)-4-Methyl-5-phenyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (16) und (4R,5S)-(-)-4-Methyl-5-phenyl-2-(2-pyridinyl)oxazolin (17): Aminoalkohole: (1S,2R)-(+)- bzw. (1R,2S)-(-)-Norephedrin³³⁾. — Farblose Kristalle, in Ether mäßig löslich, Umkristallisation aus THF (20 → -30°C), Schmp. 130°C, Ausb. 77–85%. — ¹H-NMR: δ = 0.93 (d, 3H, J = 7.0, CH₃), 4.73 (m, 1H, 4-H), 5.86 (d, 1H,

$J_{4,5} = 10.0$, 5-H), 7.25–7.45 (m, 6H, aromat. H, Py-5-H), 7.81 (m, 1H, Py-4-H), 8.09 (m, 1H, Py-3-H), 8.77 (m, 1H, Py-6-H). – MS (EI): m/z (%) = 238 (M^+ , 46), 132 (100), 131 (39), 105 (29), 79 (91), 78 (36).

(4*S*,5*S*)-(–)-4-Methyl-5-phenyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**18**): Aminoalkohol: (1*S*,2*S*)-(–)-Norpseudoephedrin³³). – Farbloses Öl, Sdp. 150–160°C/0.1 Torr, Ausb. 67%. – ¹H-NMR: $\delta = 1.52$ (d, 3H, $J = 6.7$, CH₃), 4.30 (m, 1H, 4-H), 5.19 (d, 1H, $J_{4,5} = 8.2$, 5-H), 7.28–7.45 (m, 6H, aromat. H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.07 (m, 1H, Py-3-H), 8.71 (m, 1H, Py-6-H). – MS (EI): m/z (%) = 238 (M^+ , 46), 132 (100), 131 (39), 105 (29), 79 (91), 78 (36).

(4*S*,5*S*)-(–)-4-(Hydroxymethyl)-5-phenyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**19**): Aminoalkohol: (1*S*,2*S*)-(+)-2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol. – Farblose Nadelchen, Umkristallisation aus CH₂Cl₂ (20 → –30°C), Schmp. 164°C, Ausb. 80%. – ¹H-NMR: $\delta = 3.52$ [s (br), 1H, OH], 3.83 [dd (ABX), 1H, $J = 11.8$, $J_{4,CH_2} = 3.8$, CH₂], 4.17 [dd (ABX), 1H, $J = 11.8$, $J_{4,CH_2} = 3.5$, CH₂], 4.36 (m, 1H, 4-H), 5.68 (d, 1H, $J_{4,5} = 8.0$, 5-H), 7.29–7.40 (m, 6H, aromat. H, Py-5-H), 7.74 (m, 1H, Py-4-H), 7.97 (m, 1H, Py-3-H), 8.67 (m, 1H, Py-6-H). – MS (EI): m/z (%) = 254 (M^+ , 21), 148 (38), 119 (42), 91 (39), 79 (60), 78 (100).

(4*S*,5*S*)-(–)-4-(Methoxymethyl)-5-phenyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin (**20**): 340 mg (14 mmol) Natriumhydrid werden in 20 ml THF suspendiert. Innerhalb von 30 min werden bei 20°C 3.0 g (12 mmol) in THF gelöstes **19** zugetropft. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Wasserstoffentwicklung nicht zu heftig wird. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird 90 min auf 50–60°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 20°C wird 1.0 ml (15 mmol) Iodmethan in 10 ml THF zugetropft und 2 h bei gleicher Temperatur gerührt. Anschließend wird auf 50 ml Eis/Wasser gegeben und diese Mischung mehrfach mit Ether (Gesamtvolumen 200 ml) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Farbloses Öl, Sdp. 200–210°C/0.1 Torr, Ausb. 77%. – ¹H-NMR: $\delta = 3.43$ (s, 3H, OCH₃), 3.66 [dd (ABX), 1H, $J = 9.7$, $J_{4,CH_2} = 6.4$, CH₂], 3.77 [dd (ABX), 1H, $J = 9.7$, $J_{4,CH_2} = 4.4$, CH₂], 4.42 (m, 1H, 4-H), 5.59 (d, 1H, $J_{4,5} = 7.3$, 5-H), 7.26–7.45 (m, 6H, aromat. H, Py-5-H), 7.78 (m, 1H, Py-4-H), 8.10 (m, 1H, Py-3-H), 8.24 (m, 1H, Py-6-H). – MS (EI): m/z (%) = 268 (M^+ , 12), 223 (80), 147 (63), 105 (60), 91 (67), 78 (100).

(4*R*,5*S*)-(–)-2-(2-Pyridinyl)-4,5-bis(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-3-yl)-2-oxazolin (**21**): Aminoalkohol: (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-*exo-cis*-3-Amino-2-hydroxy-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan^{25–27}). – Gelbes, harzartiges Öl, Sdp. 180–190°C/0.1 Torr, Ausb. 54%. – ¹H-NMR: $\delta = 0.88$ (s, 3H, CH₃), 0.94 (s, 3H, CH₃), 1.14 (s, 3H, CH₃), 0.97–1.13 (m, 2H, Bornyl-H), 1.48–1.66 (m, 1H, Bornyl-H), 1.72–1.85 (m, 1H, Bornyl-H), 2.20 (d, 1H, $J = 4.5$, Bornyl-H), 4.24 (d, 1H, $J_{4,5} = 8.5$, 5-H), 4.53 (d, 1H, $J_{4,5} = 8.5$, 4-H), 7.36 (m, 1H, Py-5-H), 7.76 (m, 1H, Py-4-H), 8.01 (m, 1H, Py-3-H), 8.72 (m, 1H, Py-6-H). – MS (EI): m/z (%) = 256 (M^+ , 15), 228 (100), 133 (87), 95 (90), 82 (64), 78 (96).

Synthese der Rhodium-Komplexe: 250 mg (1.0 mmol Rh) [Rh(COD)Cl]₂ werden zusammen mit 1.27 mmol der Oxazoline **2** und **19** in 10 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird vor Zugabe von 250 mg Ammoniumhexafluorophosphat 10 min gerührt. Nach weiteren 60 min Rühren bei 20°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der zurückbleibende hellrote Feststoff an einer 20 cm × 2 cm-Säule chromatographiert. Mit Toluol wird eine hellgelbe Zone eluiert, die nicht umgesetzten Liganden und [Rh(COD)Cl]₂ enthält. Die Komplexe (η^4 -1,5-Cyclooctadien)[(4*R*)-ethyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin-*N,N'*]rhodium-hexafluorophosphat = [Rh(COD)2]PF₆

Tab. 8. Elementaranalysen der Pyridinoxazoline 1–21

Pyridin-oxazolin	Summenformel (Molmasse)		C	H	N
1	C ₉ H ₁₀ N ₂ O (162.19)	Ber. Gef.	66.65 66.54	6.21 6.45	17.27 17.40
2	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O (176.22)	Ber. Gef.	68.16 68.17	6.86 7.06	15.90 16.00
3	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O (176.22)	Ber. Gef.	68.16 67.71	6.86 7.01	15.90 15.81
4	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O (190.24)	Ber. Gef.	69.45 68.11	7.42 6.90	14.73 17.24
5	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O (204.28)	Ber. Gef.	70.56 70.54	7.89 8.08	13.71 14.25
6	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O (190.24)	Ber. Gef.	69.45 69.33	7.42 7.41	14.73 14.76
7	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O (204.28)	Ber. Gef.	70.56 69.84	7.89 7.76	13.71 14.07
8	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O (204.28)	Ber. Gef.	70.56 70.13	7.89 7.72	13.71 14.37
9	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O (204.28)	Ber. Gef.	70.56 70.57	7.89 8.07	13.71 12.92
10	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O (224.28)	Ber. Gef.	74.98 75.88	5.39 5.81	12.49 12.49
11	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O (230.31)	Ber. Gef.	73.01 73.02	7.88 7.62	12.16 12.07
12	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O (238.29)	Ber. Gef.	75.61 75.60	5.92 5.89	11.76 11.83
13	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ OS (222.31)	Ber. Gef.	57.11 57.96	6.71 6.61	12.32 12.83
14	C ₉ H ₁₀ N ₂ O (162.19)	Ber. Gef.	66.65 66.63	6.21 6.11	17.27 16.93
15	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O (224.26)	Ber. Gef.	74.98 74.59	5.39 5.69	12.49 12.44
16	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O (238.29)	Ber. Gef.	75.61 75.44	5.92 5.98	11.76 11.72
17	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O (238.29)	Ber. Gef.	75.61 75.36	5.92 6.15	11.76 11.86
18	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O (238.29)	Ber. Gef.	75.61 74.90	5.92 5.94	11.76 11.71
19	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ (254.29)	Ber. Gef.	70.85 70.82	5.55 5.57	11.02 10.97
20	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ (268.31)	Ber. Gef.	71.62 71.11	6.01 6.05	10.44 10.75
21	C ₁₆ H ₂₁ N ₂ O (257.35)	Ber. Gef.	74.97 73.83	8.22 7.87	10.88 11.05

Tab. 9. Drehwerte der Pyridinoxazoline 1–21 (**16**, **17** und **19** in CHCl₃, alle anderen in Toluol)

Ligand c [g/100ml]	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$	
1	5.07	-115.25	-120.77	-140.50	-274.69	-536.36
2	5.12	+120.23	+126.10	+146.63	+288.37	+562.46
3	20.12	-117.27	-123.02	-142.73	-280.29	-544.39
4	20.27	+80.71	+84.71	+98.42	+192.11	-
5	20.04	-92.21	-97.30	-113.22	-219.86	-428.24
6	5.06	-104.91	-110.05	-128.62	-256.84	-515.06
7	20.11	-70.66	-74.34	-86.82	-173.99	-354.10
8	20.01	-93.40	-98.05	-113.84	-220.74	-429.69
9	20.25	-69.88	-73.43	-86.12	-174.12	-
10	20.32	+31.55	+33.61	+40.80	-	-
11	15.48	+86.43	+90.83	+105.81	+210.53	+425.06
12	5.38	-55.93	-58.53	-68.19	-133.41	-257.71
13	5.24	-119.57	-125.91	-144.07	-275.62	-518.38
14	20.06	+27.92	+29.06	+34.05	+71.98	+150.80
15	20.13	-199.30	-209.94	-244.06	-474.17	-917.24
16	20.50	+322.39	+337.95	+390.95	+734.24	+1349.6
17	20.10	-319.50	-334.28	-387.06	-730.35	-1344.4
18	20.14	-87.39	-92.01	-107.20	-211.32	-410.18
19	5.01	+11.78	+11.98	+15.17	+47.70	+138.11
20	20.55	+75.43	+79.56	+92.94	+184.91	-
21	17.67	+14.83	+15.45	+17.83	+34.69	-

und (η^4 -1,5-Cyclooctadien)[(4*S*,5*S*)-4-(hydroxymethyl)-5-phenyl-2-(2-pyridinyl)-2-oxazolin-*N,N'*]rhodium-hexafluorophosphat = [Rh(COD)19]PF₆ werden mit THF als breite tiefröte Zone eluiert.

[Rh(COD)2]PF₆: Hellrotes Kristallpulver, Ausb. 78%. – ¹H-NMR: δ = 0.96 (t, 3H, *J* = 7.4, CH₃), 1.58–2.72 (m, 10H, COD-H, CH₂), 4.35–4.46 (m, 1H, 5-H), 4.65–4.76 (m, 5H, COD-H, 4-H), 4.95 ppm (dd, 1H, *J* = 9.3, 5-H), 7.91 (m, 1H, Py-5-H), 8.04 (m, 1H, Py-3-H), 8.21 (m, 1H, Py-6-H), 8.33 (m, 1H, Py-4-H). – MS (FD, Aceton): *m/z* (%) = 387 [Rh(COD)2]⁺.

[Rh(COD)19]PF₆: Hellrotes Kristallpulver, Ausb. 53%. – ¹H-NMR: δ = 1.93–2.74 (m, 8H, COD-H), 2.99 [s (br), 1H, OH], 3.90 (m, 2H, CH₂), 4.43 (m, 1H, 4-H), 4.72 (m, 4H, COD-H), 6.17 (d, 1H, *J* = 6.6, 5-H), 7.46–7.51 (m, 5H, arom. H), 7.99 (m, 1H, Py-5-H), 8.01–8.23 (m, 2H, Py-3-, -6-H), 8.40 (m, 1H, Py-4-H). – MS (FD, Aceton): *m/z* (%) = 465 [Rh(COD)19]⁺.

Durchführung der Hydrosilylierungen: 10 mg (0.040 mmol Rh) [Rh(COD)Cl]₂, 0.2 mmol Ligand und 8 mmol Keton (z. B. 1 ml Acetophenon) werden in 2 ml Lösungsmittel (z. B. Toluol) gelöst. Dann wird 10 min bei 20°C gerührt. Von den flüssigen Liganden werden aus Gründen der besseren Dosierbarkeit Stammlösungen mit der jeweils erforderlichen Konzentration in dem betreffenden Lösungsmittel hergestellt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 1.6 ml (8 mmol) Diphenylsilan (II) zugegeben, und 18 h wird in dem sich auf 20°C erwärmenden Eisbad gerührt. Vor dem Abbruch der Hydrosilylierungsreaktion wird der Lösung eine Probe zur ¹H-NMR-spektroskopischen Bestimmung von Hydrosilylierungsgrad und chemischer Ausbeute entnommen.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) [Hydrosilylierungsansatz]: δ = 1.5 (d, 3H, *J* = 7.0, CH₃)^a, 2.4 (s, 3H, CH₃)^b, 4.5 (d, 1H, *J* = 2.5, CH₂)^c, 4.8 (d, 1H, *J* = 2.5, CH₂)^c, 4.9 (s, 2H, H₂Si)^d, 5.0 (q, 1H, *J* = 7.0, CH)^a, 5.5 (s, 1H, Silyl-H)^a, 5.8 (s, 1H, Silyl-H)^a [a = Diphenylsilyl-1-phenylethyl-ether (IIIa), b = Acetophenon (Ia), c = Silylenol-ether IVa, d = Diphenylsilan (II)]¹⁰.

Durch Zugabe von 10 ml Methanol und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure wird bei 20°C hydrolysiert. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird bei 120°C/0.1 Torr im Kugelrohr destilliert. Anschließend werden 0.1 ml Destillat zusammen mit 0.3 ml *tert*-Butylisocyanat und einem Tropfen Triethylamin in einem verschlossenen Reacti Vial[®] 16 h auf 60–70°C erwärmt. Dann wird überschüssiges Isocyanat im N₂-Strom entfernt und der Rückstand mit 1.5 ml CH₂Cl₂ verdünnt. Der Enantiomerenüberschuß wird an einer 50-m-Chirasil-L-Val-Quarzkapillarsäule mit Wasserstoff als Trägergas bestimmt, Säulentemperatur [°C], Retentionszeiten [min]: Acetophenon (105, 11.1 R, 11.5 S), 1-(2-Methylphenyl)ethanol (115, 13.6 R, 14.0 S), 1-(2-Methoxyphenyl)ethanol (115, 24.9 R, 25.5 S), 1-Phenyl-1-propanol (115, 12.6 R, 13.2 S)¹⁰.

CAS-Registry-Nummern

I: 108915-05-5 / 2: 117408-95-4 / 3: 108915-06-6 / 4: 117408-96-5 / 5: 117408-97-6 / 6: 108915-04-4 / 7: 108915-03-3 / 8: 108915-07-7 / 9: 117408-98-7 / 10: 117408-99-8 / 11: 117409-00-4 / 12: 108915-08-8 / 13: 108915-09-9 / 14: 117409-01-5 / 15: 117409-02-6 / 16: 108915-10-2 / 17: 117409-03-7 / 18: 117409-04-8 / 19: 117409-05-9 / 20: 117409-06-0 / 21: 117409-07-1 / Ia: 98-86-2 / Ib: 577-16-2 / Ic: 579-74-8 / Id: 2040-14-4 / II: 4079-52-1 / (R)-IIIa: 55630-27-8 / (S)-IIIa: 79201-73-3 / (S)-IIIb: 117409-08-2 / (S)-IIIc: 112303-70-5 / (S)-IIIc: 117409-09-3 / (R)-Va: 1517-69-7 / (S)-Va: 1445-91-6 / (S)-Vb: 51100-05-1 / (S)-Vc: 108100-06-7 / (S)-Vd: 117409-10-6 / (S)-

HOCH₂CH(NH₂)Me: 2749-11-3 / (R)-HOCH₂CH(NH₂)Pr: 80696-30-6 / (S)-HOCH₂CH(NH₂)Et: 5856-62-2 / (S)-HOCH₂CH(NH₂)-Bu: 80696-29-3 / (S)-HOCH₂CH(NH₂)iPr: 2026-48-4 / (2*S*, 3*S*)-HOCH₂CH(NH₂)sBu: 24629-25-2 / (S)-HOCH₂CH(NH₂)tBu: 7533-40-6 / (S)-HOCH₂CH(NH₂)tBu: 112245-13-3 / (R)-HOCH₂CH(NH₂)Ph: 56613-80-0 / (R)-HOCH₂CH(NH₂)-c-C₆H₁₁: 85711-13-3 / (S)-HOCH₂CH(NH₂)CH₂Ph: 3182-95-4 / (S)-HOCH₂CH(NH₂)-(CH₂)₃SMe: 2899-37-8 / (S)-H₂NCH₂CH(OH)Me: 2799-17-9 / (R)-H₂NCH₂CH(OH)Ph: 2549-14-6 / (1*R*,2*S*)-HOCH(Ph)CH(NH₂)Me: 492-41-1 / (1*S*,2*R*)-HOCH(Ph)CH(NH₂)Me: 37577-28-9 / (1*S*,2*S*)-HOCH(Ph)CH(NH₂)Me: 492-39-7 / (1*S*,2*S*)-HOCH(Ph)CN(NH₂)-CH₂OH: 28143-91-1 / [Rh(COD)2]PF₆: 117409-12-8 / [Rh(COD)19]PF₆: 117409-14-0 / [Rh(COD)Cl]₂: 12092-47-6 / Methyl-2-pyridincarboximidat: 19547-38-7 / (1*R*,2*S*,3*R*,4*S*)-*exo-cis*-3-Amino-2-hydroxy-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan: 41719-73-7

- ¹⁾ 44. Mitteilung: H. Brunner, U. Obermann, P. Wimmer, *Organometallics*, im Druck.
- ²⁾ H. Brunner, *Angew. Chem.* **95** (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 897.
- ³⁾ H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 39.
- ⁴⁾ H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem.* **94** (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 769.
- ⁵⁾ H. Brunner, G. Riepl, H. Weitzer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 331; *Angew. Suppl.* **1983**, 445.
- ⁶⁾ H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1330.
- ⁷⁾ H. Brunner, R. Becker, G. Riepl, *Organometallics* **3** (1984) 1354.
- ⁸⁾ H. Brunner, A. Kürzinger, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 413.
- ⁹⁾ H. Brunner, U. Obermann, P. Wimmer, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) C1.
- ¹⁰⁾ U. Obermann, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1988.
- ¹¹⁾ F. C. Schaefer, G. A. Peters, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 412.
- ¹²⁾ D. G. Neilson, *The Chemistry of Amidines and Imidates* (S. Patai, Hrsg.), S. 385, John Wiley & Sons, New York 1975.
- ¹³⁾ A. I. Meyers, G. Knaus, K. Kamata, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 268.
- ¹⁴⁾ O. Vogl, M. Pöhm, *Monatsh. Chem.* **83** (1952) 541.
- ¹⁵⁾ P. Karrer, P. Portmann, M. Suter, *Helv. Chim. Acta* **31** (1948) 1617.
- ¹⁶⁾ P. Karrer, P. Portmann, M. Suter, *Helv. Chim. Acta* **31** (1948) 2088.
- ¹⁷⁾ P. Karrer, P. Portmann, M. Suter, *Helv. Chim. Acta* **32** (1949) 1034.
- ¹⁸⁾ R. A. Benkeser, H. Landesman, D. J. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 648.
- ¹⁹⁾ T. Purdie, J. C. Irvine, *J. Chem. Soc.* **75** (1899) 484.
- ²⁰⁾ S. F. Acree, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 2767.
- ²¹⁾ A. McKenzie, H. Wren, *J. Chem. Soc.* **93** (1908) 311.
- ²²⁾ L. F. Audrieth, J. Kleinberg, *J. Org. Chem.* **3** (1939) 312.
- ²³⁾ U. Holzinger, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1987.
- ²⁴⁾ A. I. Meyers, G. Knaus, K. Kamata, M. E. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 567.
- ²⁵⁾ H. Rupe, A. Tommasi di Vignano, *Helv. Chim. Acta* **20** (1937) 1078.
- ²⁶⁾ R. A. Chittenden, G. H. Cooper, *J. Chem. Soc. C* **1979**, 49.
- ²⁷⁾ M. O. Forster, K. S. N. Rao, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2670.
- ²⁸⁾ I. Ojima, T. Kogure, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1889.
- ²⁹⁾ I. Kovacs, A. Sisak, F. Ungvary, L. Marko, *Organometallics* **7** (1988) 1025.
- ³⁰⁾ H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* **85** (1978) 197.
- ³¹⁾ J. K. Kochi, *Organometallics Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978.
- ³²⁾ S. Murai, R. Sugise, N. Sonoda, *Angew. Chem.* **93** (1981) 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 475.
- ³³⁾ Die käuflichen Hydrochloride dieser Verbindungen werden durch Behandlung mit verd. Natronlauge in die freien Aminoalkohole übergeführt, die mit Ether mehrmals ausgeschüttelt und nach Trocknen mit Magnesiumsulfat destilliert werden. In dieser Form werden sie mit Methyl-2-pyridincarboximidat zu den entsprechenden Oxazolinen umgesetzt.

[239/88]