

## Preliminary communication

---

### ASYMMETRISCHE KATALYSEN

#### XXII\*. ENANTIOSELEKTIVE HYDROSILYLIERUNG VON KETONEN MIT Cu<sup>I</sup>-KATALYSATOREN

HENRI BRUNNER\* und WOLFGANG MIEHLING

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,  
 D-8400 Regensburg (B. R. D.)*

(Eingegangen den 3. August 1984)

#### Summary

Mixtures of Cu<sup>I</sup> compounds (CuOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CuO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) and optically active chelate phosphines ((-)-Diop, (+)-Norphos, (-)-BPPFA) are catalysts for the quantitative hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane, optical yields ranging between 10 and 40% ee.

---

Bei der enantioselektiven Hydrosilylierung prochiraler Ketone wurden bisher überwiegend Edelmetall-Komplexe optisch aktiver Phosphine als Katalysatoren eingesetzt [2–4]. Nachdem es in den letzten Jahren gelungen war, effektive Rh-Katalysatoren zu entwickeln, in denen die schwer zugänglichen und teuren Phosphine durch leicht darstellbare optisch aktive Stickstoffliganden ersetzt sind [5–8], suchten wir nach Katalysatoren, die anstelle des teuren Edelmetalls ein billiges 3d-Element enthalten. Wir fanden dabei, dass die Hydrosilylierung von Acetophenon durch Diphenylsilan (Schema 1) von Cu<sup>I</sup>-Komplexen katalysiert wird [9]. Bei dieser Reaktion addiert sich die Si–H-Bindung von Diphenylsilan (oder Naphthylphenylsilan) an die C=O-Bindung. Nach der Hydrolyse der entstehenden O–Si-Bindung erhält man das chirale 1-Phenylethanol. Durchführung und Aufarbeitung der Katalysen sowie die Bestimmung von Ausbeute und optischer Induktion sind beschrieben [5,7].

Da sich einerseits Kupfer(I)-butylat [10], CuOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (I), bzw. Kupfer(I)-benzoat [11], Cu(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (II), und andererseits Cu-Phosphin-Komplexe wie [HCu(Ptol<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] [12] als katalytisch aktiv erwiesen [9], wurden aus I bzw. II und den optisch aktiven Phosphinen (-)-Diop [13,14], (+)-Norphos [13,15] bzw.

---

\*Mitteilung XXI, siehe Lit. 1.

TABELLE 1

HYDROSYLIERUNG VON 2 ml ACETOPHENON MIT 3.4 ml DIPHENYLSILAN. DARSTELLUNG DES KATALYSATORS IN DIPHENYLSILAN. NACH 15 Min ZUGABE VON ACETOPHENON BEI 0, -10 bzw. 20°C

Nr. Kat.	Cu/Lig.	Cu/Keton	Silan	Temp. (°C)	Zeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)	Produkt-konfig.	Anzahl Katalysen	Streuung (±%ee)
1	I/(-)Diop	1/1.16	1/330	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	15	100	19.5 (R)	4	1.1
2	I/(-)Diop	1/0.61	1/180	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	20	100	18.8 (R)	2	0.9
3 <sup>a</sup>	I/(-)Diop	1/1.10	1/240	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	15	100	15.3 (R)	3	0.8
4	II/(-)Diop	1/1.01	1/320	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	16	100	12.7 (R)	4	1.4
5	II/(-)Diop	1/1.21	1/620	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	-10	23	100	16.9 (R)	1	—
6	II/(-)Diop	1/2.10	1/2500	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	40	100	16.7 (R)	2	0.8
7	II/(-)Diop	1/0.51	1/340	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	23	100	18.7 (R)	3	1.7
8	II/(-)Diop	1/1.18	1/300	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> Np	0→20	16	100	13.4 (R)	3	0.3
9	II/(+)Norphos	1/1.47	1/210	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	20	95	51	38.8 (R)	4	2.5
10	II/(+)Norphos	1/1.61	1/200	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub> Np	20	120	67	16.3 (S)	3	2.0
11	II/(-)BPPFA	1/1.14	1/410	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	18	100	28.9 (R)	3	0.5
12	[II' / (-)Diop]	40 mg	—	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	0→20	48	100	18.1 (R)	3	1.0
13	[II'' / (-)Diop]	34 mg	—	H <sub>2</sub> SiPh <sub>2</sub>	20	140	54	24.5 (R)	3	10.0

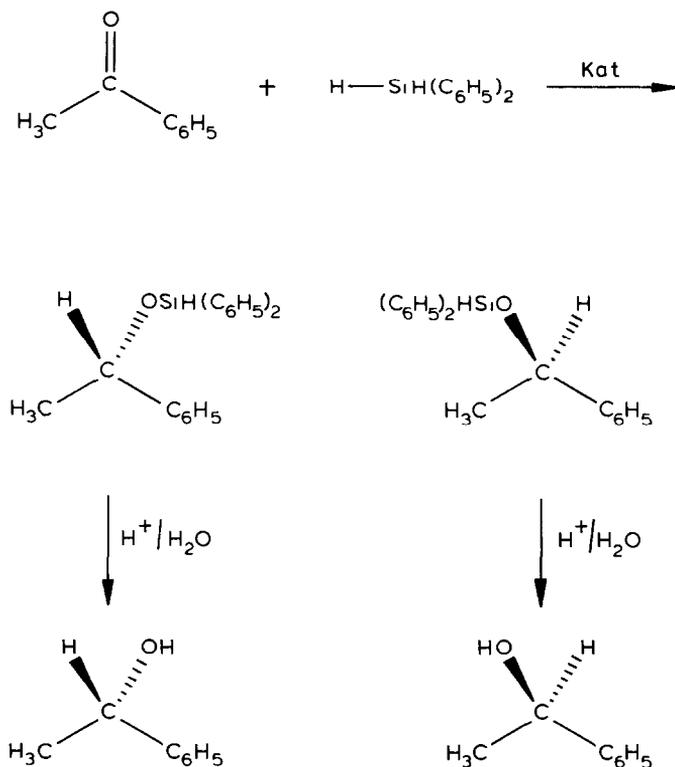
<sup>a</sup> Darstellung des Katalysators in Acetophenon. Nach 15 Min Zugabe von Diphenylsilan bei 0°C.

(-)-BPPFA [13,16] in-situ-Katalysatoren gebildet. Die Katalysatordarstellung erfolgte in Diphenylsilan bei Raumtemperatur. Nach 15 Min Rühren wurden die entstehenden gelben bis roten Lösungen meist auf 0°C abgekühlt, bevor durch Zugabe von Acetophenon die Hydrosilylierung gestartet wurde. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse von 38 Katalysen sind unter den Nummern 1–13 in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die erreichbaren Induktionen liegen für I/(-)Diop und II/(-)Diop zwischen 15 und 20% ee, für II/(+)Norphos bei 40% ee und für II/(-)BPPFA bei 30% ee. Die Reaktionsgeschwindigkeiten mit den (+)Norphos-haltigen Katalysatoren sind klein, während die (-)Diop- und (-)BPPFA-haltigen Systeme schnell reagieren. Besonders vorteilhaft ist, dass die neuen Katalysatoren Acetophenon quantitativ zu 1-Phenylethanol umsetzen, ohne die oft zu beobachtende Bildung des Silylenoethers  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})(\text{OSiHPh}_2)$ , der bei der hydrolytischen Aufarbeitung Acetophenon zurückbildet [7,17,18].

Im folgenden seien einzelne Aspekte der Katalysen Nr. 1–13 in Tabelle 1 diskutiert. Kupfer(I)-butylat/(-)Diop als Katalysator ergibt bei 100% Hydrosilylierung 19.5% ee (Nr. 1), wobei die Werte von vier Katalysen zwischen 18.4 und 20.6% ee schwanken [9]. Mit  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(-)\text{Diop}$ -Katalysatoren lassen sich unter ähnlichen Bedingungen 28% ee erreichen [19].

Die optische Induktion sinkt nicht ab, wenn die (-)Diop-Menge im Katalysator auf die Hälfte reduziert wird (Nr. 2). Da auch I ohne Phosphinzusatz katalysiert



SCHEMA 1

lytisch aktiv ist, kann daraus geschlossen werden, dass im Hydrosilylierungskatalysator nur ein Phosphoratom pro Kupferatom gebunden ist. Bereitet man den Katalysator in Acetophenon und gibt anschliessend Diphenylsilan zu, so fällt die optische Induktion um einige Prozent ab gegenüber dem Vorgehen in umgekehrter Reihenfolge (Nr. 1, 3).

Mit Kupfer(I)-benzoat/(-)Diop sind die optischen Induktionen etwas geringer als mit Kupfer(I)-butylat/(-)Diop (Nr. 1, 4). Durchführung der Reaktion bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und Verkleinerung des Katalysator/Substrat-Verhältnisses bis auf 1/2500 führt zu einem Ansteigen der optischen Induktion auf 16–17% ee (Nr. 5, 6). Auch im System II/(-)Diop behält der Katalysator seine Aktivität und Selektivität bei einem Cu/P-Verhältnis von 1/1 (Nr. 7). Verwendung von Naphthylphenylsilan anstelle von Diphenylsilan führt zu einem leichten Abfall der optischen Induktion bei gleicher Produktkonfiguration (Nr. 7, 8), während  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(-)\text{Diop}$ -Katalysatoren mit diesem Silan eine Steigerung der optischen Ausbeute auf 58% ee ergeben hatten [19].

Kupfer(I)-benzoat/(+)Norphos erbringt mit 38.8% ee die besten optischen Induktionen, wobei die einzelnen Werte zwischen 36.2 und 41.3% ee schwanken (Nr. 9). Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit diesen Katalysatoren gering. Mit Naphthylphenylsilan anstelle von Diphenylsilan sinkt die optische Ausbeute von 38.8 (*R*) auf 16.3% ee (*S*) unter Umkehrung der Produktkonfiguration (Nr. 9, 10). Ein ähnlicher Abfall von 15 (*R*) auf 8% ee (*S*), ebenfalls begleitet von einer Änderung der Produktkonfiguration, war mit  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(+)\text{Norphos}$ -Katalysatoren beobachtet worden [7]. Der Katalysator Kupfer(I)-benzoat/(-)BPPFA führt in rascher Reaktion zu vollständigem Umsatz bei 28.9% optischer Ausbeute.  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/(-)\text{BPPFA}$ -Katalysatoren ergeben vergleichbare optische Induktionen, jedoch bei entgegengesetzter Produktkonfiguration [16].

Die Katalysen Nr. 12, 13 wurden mit isolierten Kupferverbindungen als Katalysatoren durchgeführt. Löst man äquimolare Mengen von I und (-)Diop mit einem Überschuss von Diphenylsilan in Benzol, so erhält man innerhalb einer halben Stunde eine tiefrote Lösung. Das beim Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende ölige Substanzgemisch lässt sich durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid auftrennen [9]. Nach Elution des überschüssigen Diphenylsilans mit Petrolether wandern zwei gelbe Zonen, eine mit Ether und eine mit Methanol. Beim Einengen erhält man die Verbindungen  $[\text{II}'/(-)\text{Diop}]$  und  $[\text{II}''/(-)\text{Diop}]$  als gelbe Pulver, deren Zusammensetzung und Struktur bisher nicht vollständig geklärt werden konnte. So enthält das Felddesorptionsmassenspektrum von  $[\text{II}'/(-)\text{Diop}]$  nur ein Signal bei  $m/e$  492 für Diop. Die Katalysen mit  $[\text{II}'/(-)\text{Diop}]$  verlaufen rasch und quantitativ (Nr. 12). Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar und entsprechen denen der in-situ-Katalysatoren II/(-)Diop (Nr. 4–7). Es ist daher anzunehmen, dass in beiden Fällen die gleiche katalytisch aktive Spezies vorliegt. Demgegenüber sind die Katalysen mit  $[\text{II}''/(-)\text{Diop}]$  langsam und ergeben stark streuende optische Ausbeuten (Nr. 13). Selbst wenn sich bei den in-situ-Katalysen mit II und (-)Diop beide Komplexe  $[\text{II}'/(-)\text{Diop}]$  und  $[\text{II}''/(-)\text{Diop}]$  bilden, läuft damit die Reaktion im wesentlichen über den schnelleren Weg mit  $[\text{II}'/(-)\text{Diop}]$  ab.

Bei der Umsetzung von II mit (+)Norphos entsteht nur eine gelbe Verbindung, die mit Methanol an basischem Aluminiumoxid chromatographiert werden kann

[9]. Sie ergibt bei der Hydrosilylierung schlechte Umsätze und schwankende optische Ausbeuten und entspricht in ihren Eigenschaften dem (-)Diop-Komplex  $[II''/Lig]$ . Damit dürften bei den in-situ-Katalysatoren in den Systemen  $II/(-)Diop$  und  $II/(+)Norphos$  die katalytisch aktiven Spezies verschiedener Natur sein, nämlich  $[II'/Lig]$  im  $II/(-)Diop$ -System und  $[II''/Lig]$  im  $II/(+)Norphos$ -System.

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

## Literatur

- 1 H. Brunner und W. Miehling, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- 2 I. Ojima, K. Yamamoto und M. Kumada in R. Ugo (Hrsg.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Bd. 3, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland 1977, S. 185.
- 3 I.F. Peyronel, H.B. Kagan und I.C. Fiaud, *J. Chem. Res. (M)* (1980) 4047; (S) (1980) 320.
- 4 I. Ojima, T. Kogure und M. Kumagai, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 1671.
- 5 H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 769.
- 6 H. Brunner, G. Riepl und H. Weitzer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 331; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 445.
- 7 H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.
- 8 H. Brunner, R. Becker und G. Riepl, *Organometallics*, im Druck.
- 9 W. Miehling, Dissertation, Universität Regensburg 1984.
- 10 T. Tsuda, T. Hashimoto und T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 658.
- 11 D.A. Edwards und R. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2463.
- 12 T. Greiser und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3142.
- 13 H.B. Kagan in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press 1982, S. 464.
- 14 H.B. Kagan und T.P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 15 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.
- 16 T. Hayashi, K. Yamamoto und M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 4405.
- 17 N.C. Payne und D.W. Stephan, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 182.
- 18 R.J.P. Corriu und J.J.F. Moreau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 38.
- 19 W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang und H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295.