

Asymmetrische Katalysen

XXXVI *. Neue mehrzählige Liganden mit dem (*S*)-(α)-(2-Pyridyl)ethylrest; Rh-Komplexe und enantioselektive Hydrosilylierungen

Henri Brunner und Heinrich Fisch

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

(Eingegangen den 14. April 1987)

Abstract

Starting from (*S*)-(–)-α-(2-pyridyl)ethylamine, 11 new multidentate ligands were prepared and characterized. Reaction with $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ yielded the (cyclooctadiene)(imine)- Rh^{I} complexes (I–VII). The isolated complexes and the in-situ systems $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/1-11$ were used as enantioselective catalysts in the hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane. The resulting α-phenylethanol was found to have an optical purity of up to 35.2% ee.

Zusammenfassung

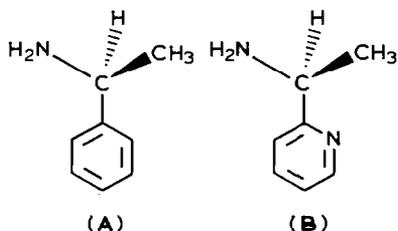
Ausgehend von (*S*)-(–)-α-(2-Pyridyl)ethylamin wurden 11 neue mehrzählige Liganden dargestellt und charakterisiert. Durch Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ wurden die (Cyclooctadien)(Imin)- Rh^{I} -Komplexe (I–VII) erhalten. Die isolierten Komplexe und die In-situ-Systeme $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/1-11$ wurden als enantioselektive Katalysatoren in die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt. Das entstehende α-Phenylethanol hat eine optische Reinheit bis zu 35.2% ee.

Einleitung

In den letzten Jahren wurden in Komplexchemie und Katalyse häufig zweizählige Liganden eingesetzt, die den (*S*)-α-Phenylethylrest als *N*-Substituent enthalten

* XXXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

[2–16]. Der (*S*)- α -Phenylethylrest ist über die Kondensation von Carbonylverbindungen mit (*S*)-(-)- α -Phenylethylamin (**A**) leicht einzuführen. Die im folgenden beschriebenen neuen Liganden 1–11 leiten sich von (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin (**B**) ab, das sich von (*S*)-(-)- α -Phenylethylamin (**A**) nur im Arylsubstituenten unterscheidet. Dabei verleiht der Pyridinring den (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin-Derivaten eine zusätzliche Koordinationsmöglichkeit im Vergleich zu den (*S*)-(-)- α -Phenylethylamin-Derivaten.



(*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin wird durch Reduktion des entsprechenden Oxims mit Zn/Essigsäure dargestellt [17]. Die Racemattrennung erfolgt durch fraktionierte Kristallisation des Weinsäuresalzes aus Ethanol [18]. Das asymmetrische Kohlenstoffatom ist in (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin (**B**) und den neuen Liganden 1–11 (*S*)-konfiguriert.

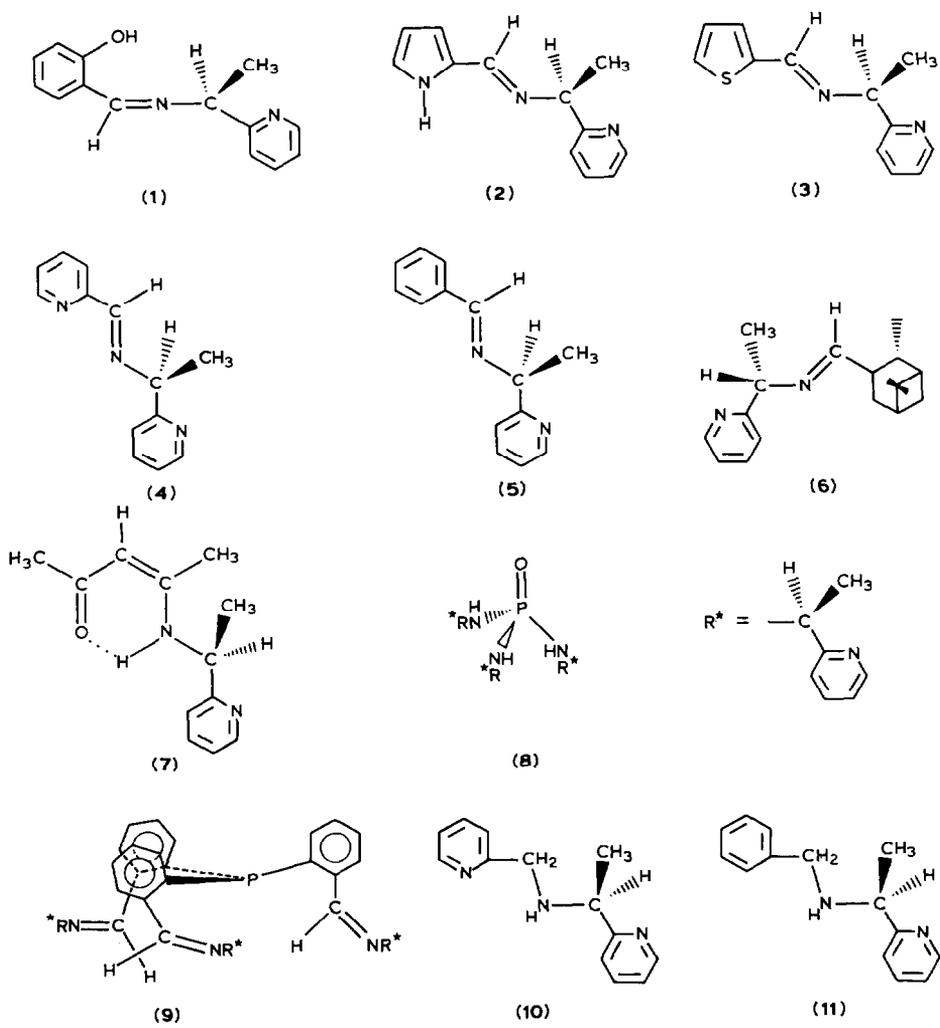
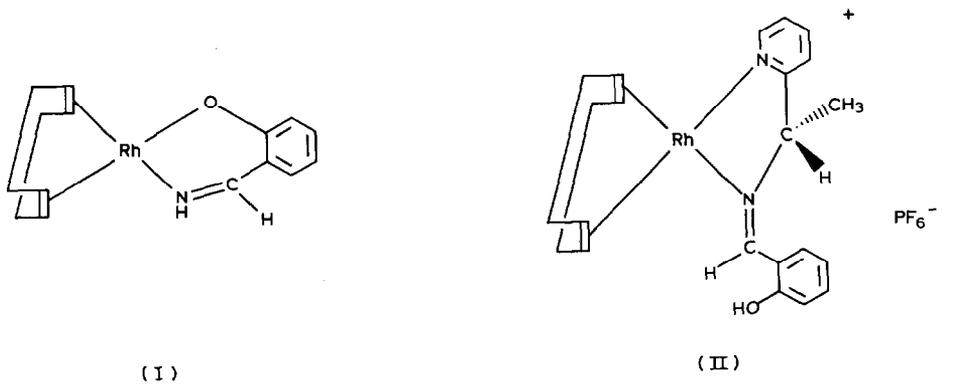
Die Liganden 1–11

Die Aldimine 1–6 werden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin dargestellt (Schema 1). Das Ketimin 7 wird durch Kondensation von Acetylaceton mit (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin analog zu einem für (*S*)-(-)- α -Phenylethylamin beschriebenen Verfahren gewonnen [2]. Wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, liegt 7 ausschliesslich in der Enaminform vor [19]. Das Phosphorsäuretrisamid 8 wird aus POCl_3 hergestellt [20].

Das Iminphosphan 9 erhält man durch Kondensation von Tris(*o*-formylphenyl)-phosphan mit (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin wie für (*S*)-(-)- α -Phenylethylamin beschrieben [5]. Die Amine 10 und 11 entstehen aus den Iminen 4 und 5 durch Reduktion mit Wasserstoff an Raney-Nickel.

Rh-Komplexe mit Ligand 1

Entfernt man das Proton der phenolischen OH-Gruppe in Ligand 1, so sollte nach Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ein neutraler Komplex entstehen. Da die Abstraktion des OH-Protons in 1 mit NaH in Ether bei 0°C unter Racemisierung verläuft, wurde 1 mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse umgesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isolierten gelben Komplexes I zeigt jedoch, dass es sich nicht um den erwarteten Rh-Komplex handelt. Die Signale des α -(2-Pyridyl)ethylamin-Restes fehlen; daher muss der chirale Rest bei der Reaktion abgespalten worden sein. Dies wird durch den fehlenden Drehwert bestätigt. Ähnliche Fragmentierungen wurden bei der Komplexbildung mit α -Phenylethylamin-haltigen Liganden beobachtet [7].

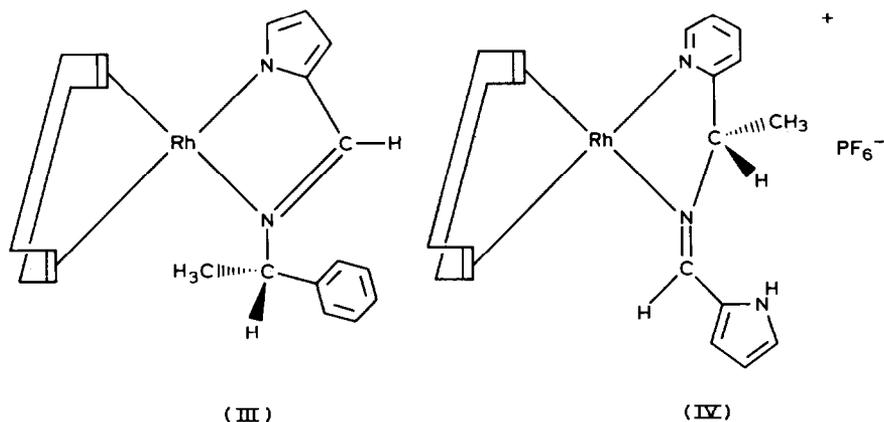


Schema 1

Setzt man eine Suspension von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in Methanol mit **1** um, so lässt sich mit NH_4PF_6 der gelbe, optisch aktive Komplex **II** in 50% Ausbeute fällen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **II** weist im Vergleich zu ähnlichen Komplexen [5] eine starke Tieffeldverschiebung des CH_3 -Dubletts und des CH -Quartetts auf. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die CHCH_3 -Gruppe in **II** Teil des Chelatringes ist. Dies fixiert die CH - und die CH_3 -Gruppe in einem Bereich, in dem durch den Ringstrom des Pyridinsystems eine Tieffeldverschiebung verursacht wird. Die freie Drehbarkeit der CHCH_3 -Gruppe in der Seitenkette verhindert eine ähnliche Tieffeldverschiebung.

Rh-Komplexe mit Ligand 2

Entfernt man das NH -Proton in **2** mit NaH , so erhält man bei der Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ den neutralen Komplex **III**, der keinen Drehwert aufweist. Der Drehwertverlust ist darauf zurückzuführen, dass **2** in Gegenwart von NaH auch bei -30°C rasch racemisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **III** unterscheidet sich bezüglich der chemischen Verschiebung der CH - und CH_3 -Gruppen kaum von dem des analogen 1-Phenylethyl-Komplexes [7].



Komplex **IV** lässt sich analog **II** in Methanol darstellen und mit NH_4PF_6 als gelbes, optisch aktives Salz fällen. Am ^1H -NMR-Spektrum von **IV** fällt erneut die beträchtliche Tieffeldverschiebung der CHCH_3 -Signale auf, insbesondere im Vergleich zu **III**.

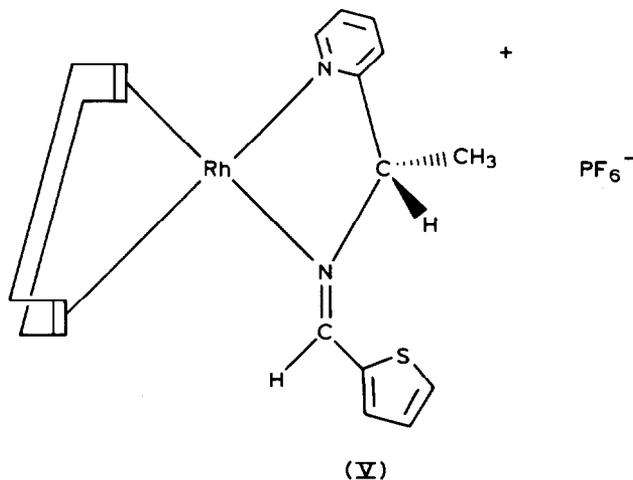
Rh-Komplexe mit Ligand 3

Gibt man Ligand **3** zu einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in Ether, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei Lichteinwirkung innerhalb weniger Stunden grün wird. Im FAB-Massenspektrum (Glycerin) erscheinen Signale für $[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{3})]^+$, $[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{3})\text{Cl}]^+$ und $[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{B})]^+$. Führt man die Umsetzung nicht in Ether, sondern in Benzol durch, so erfolgt sofort Grünfärbung.

Setzt man **3** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in CH_2Cl_2 in Anwesenheit einer wässrigen Lösung von NH_4PF_6 um, so erhält man ein Produktgemisch mit zwei Methyl dubletts bei δ 1.95 und 2.34 und zwei Methin quartetts bei δ 5.25 und 5.86 ppm. Vermutlich handelt es sich dabei um zwei Isomere des Komplexes $[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{3})]\text{Cl}$. Geht man von einer Tieffeldverschiebung des Methyl dubletts und des Methin quartetts bei Einbeziehung der CHCH_3 -Gruppe in den Chelatring aus, dann ist der Ligand **3** im

Komplex mit dem Dublett bei δ 1.95 und dem Quartett bei 5.25 ppm über den Imin-Stickstoff und den Pyridin-Stickstoff koordiniert, während im anderen Isomeren die Koordination über den Thiophen-Schwefel und den Imin-Stickstoff erfolgt.

Bei der Reaktion von **3** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in Methanol kann mit NH_4PF_6 der gelbe Komplex **V** gefällt werden, der wiederum die charakteristische Tieffeldverschiebung von Methin- und Methylsignal zeigt.



Rh-Komplexe mit Ligand 4

Tropft man den Liganden **4** in eine Lösung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in THF, so färbt sich die Reaktionsmischung dunkelgrün. Nach Fällung mit Ether lässt sich ein grüner Niederschlag isolieren, der ein linienreiches ^1H -NMR-Spektrum liefert. Das Massenspektrum (FD, THF) zeigt vier Peaks bei m/z 509, 523, 537 und 551, die sich jeweils um 14 Masseneinheiten unterscheiden.

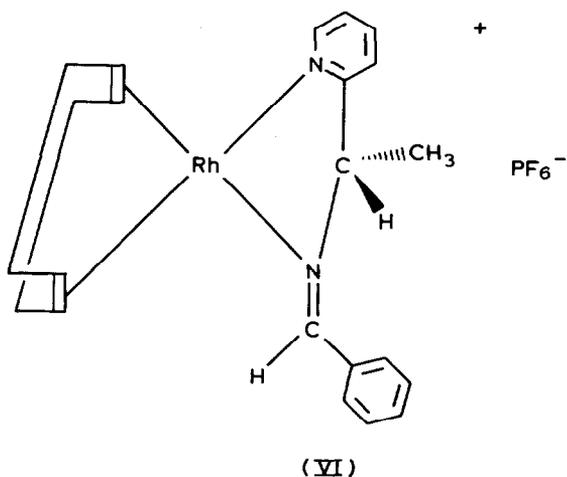
Setzt man $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit **4** in Benzol um, so bildet sich eine rote Reaktionsmischung, die nach einiger Zeit dunkelgrün wird. Bei -80°C in Toluol bleibt die rote Farbe erhalten. Langsam scheidet sich ein dunkelroter Niederschlag ab, der jedoch ab -10°C grün wird. Dabei ist ein deutlicher Geruch nach Cyclooctadien wahrnehmbar.

Die Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit **4** in CH_2Cl_2 bei Anwesenheit einer wässrigen Lösung von NH_4PF_6 ergibt ein Produktgemisch, dessen ^1H -NMR-Spektrum mehrere Dubletts und quartettähnliche Signale enthält [19].

Führt man die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit **4** in Methanol durch, so erfolgt Auflösung unter Grünfärbung. Bei Zugabe von NH_4PF_6 fällt ein schwarzgrüner Niederschlag aus, der ein linienreiches ^1H -NMR-Spektrum ergibt [19].

Rh-Komplexe mit Ligand 5

Nach Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit **5** wird mit NH_4PF_6 der Komplex **VI** gefällt. Ligand **5** koordiniert zwangsläufig so, dass die CHCH_3 -Gruppe Teil des Chelatringes ist.



Deshalb ist auch für VI im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Tieffeldverschiebung der CHCH_3 -Signale im Vergleich zu ähnlichen Komplexen zu beobachten.

Rh-Komplexe mit Ligand 7

Nach Abstraktion des aciden Protons in **7** mit $\text{KOH}/18\text{-Krone-6}$ in Toluol [21], erfolgt auf Zusatz von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ein Farbumschlag nach rot. Bei der Chromatographie der Reaktionsmischung eluiert man mit Ether eine gelbe Bande, die einen ockerfarbenen, optisch aktiven Komplex enthält, der im IR-Spektrum (KBr) die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung bei 1610 cm^{-1} aufweist. Sein Massenspektrum zeigt ein Ion $m/z = 509$. Mit $\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10/1) läuft eine weitere gelbe Bande, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf $[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{7})]\text{Cl}$ hindeutet [19].

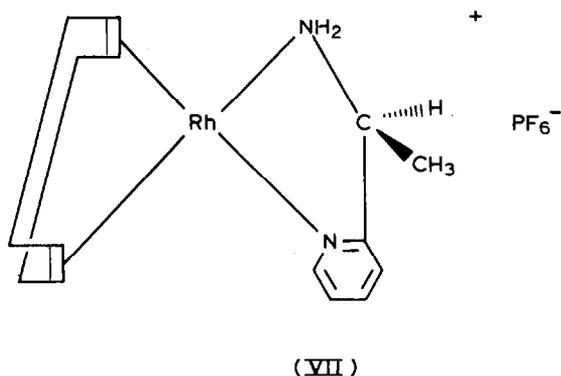
Rh-Komplexe mit Ligand 8

Setzt man **8** in siedendem Ethanol mit $\text{RhCl}_3\text{-Trihydrat}$ um, so fällt aus der roten Lösung ein gelber Niederschlag aus, der in Methanol wenig löslich und in unpolaren Solventien schwerlöslich ist. Am besten löst sich die Substanz in Wasser, wo mit AgNO_3 freie Cl^- -Ionen nachzuweisen sind. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt drei Signale im Integralverhältnis 2/1/2 bei $\delta +16.20$, $+18.37$, $+20.75$ ppm und Signale bei $\delta +10$ ppm.

Der Rh-Komplex mit Ligand B

$\text{Rh}(\text{cod})$ amin-Komplexe können nach verschiedenen Methoden dargestellt werden [22,23]. Die Umsetzung von (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ wird in CH_2Cl_2 bei Anwesenheit einer wässrigen Lösung von NH_4PF_6 durchgeführt. Durch Ausfällung mit Benzol erhält man den gelben Komplex VII in 65% Ausbeute. Er zeigt im IR-Spektrum zwei charakteristische NH_2 -Banden. Überraschend ist, dass die CHCH_3 -Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VII die erwartete Tieffeldverschiebung nicht aufweisen, obwohl die CHCH_3 -Gruppe Teil des Chelatinges ist.

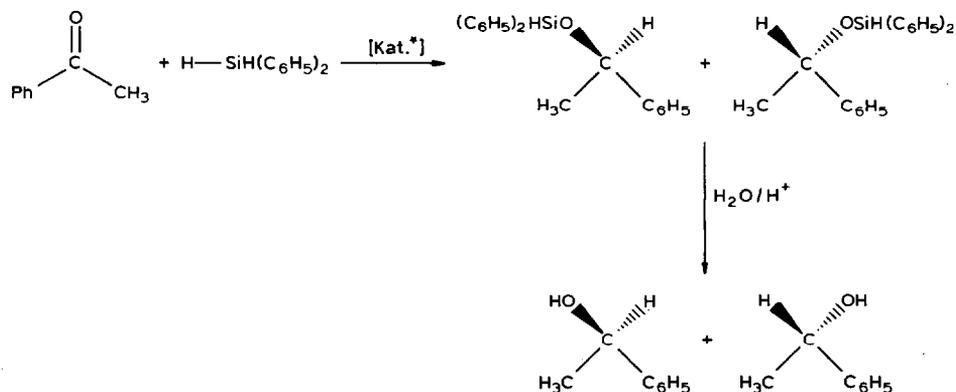
Cl^- - oder PF_6^- -Salze mit dem Kation $[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{B})]^+$ wurden auch bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit den Liganden **4**, **6** und **7** in Methanol erhalten [19]. Dabei bildet sich **B** vermutlich durch Hydrolyse.



Enantioselektive Hydrosilylierungen

Die katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan ergibt nach Hydrolyse α -Phenylethanol [7,24], entsprechend Schema 2.

Ligand 1 als Kokatalysator ergibt mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, abgekürzt (Rh), als Prokatalysator bei einem Rh/1-Verhältnis von 1/10 eine optische Induktion von 3.2% ee, die bei Erniedrigung und Erhöhung des Rh/Ligand-Verhältnisses absinkt (Tab. 1, Nr. 1–3). Mit dem Pyrrolimin 2 erhält man bei einem Rh/2-Verhältnis von 1/5 optische Ausbeuten von 3.3–3.7% ee, die bei Erhöhung des Rh/Ligand-Verhältnisses bis auf 35.2% ee steigen, die höchsten in dieser Studie erreichten optischen Induktionen (Nr. 4, 5). Das Pyrrolimin mit einem Phenylrest anstelle des Pyridylrestes in 2 [7] dagegen führt zu keiner optischen Induktion [25]. Das Thiophenimin 3 ergibt Induktionen von 0.5% ee unabhängig vom Rh/Ligand-Verhältnis (Nr. 6). Auch beim Pyridininim 4 ist die Induktion, die um 10% ee liegt, vom Rh/Ligand-Verhältnis unabhängig (Nr. 7). Die katalytische Aktivität nimmt jedoch mit dem Ligandenüberschuss ab, so dass für $\text{Rh}/4 = 1/20$ die Reaktion bei 65°C durchgeführt werden muss [19]. Mit den zweizähligen Aldiminen 5 und 6 werden für Rh/Ligand-Verhältnisse = 1/2 optische Induktionen von 1–2% ee und für



Schema 2

Tabelle 1

Katalytische enantioselektive Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan ohne Lösungsmittel, 0–20 °C, Rh/Acetophenon = 1/430 [7,24]. $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mit (Rh) abgekürzt

Nr.	Katalysator	Rh/Ligand	Reaktionszeit (h)	Anzahl Katal.	chem. Ausbeute (%)	opt. Ausbeute (% ee)
1	(Rh)/1	1/5	20	3	80	1.4–1.6 (R)
2	(Rh)/1	1/10	20	3	70	3.0–3.4 (R)
3	(Rh)/1	1/20	24	3	75	0.3–0.5 (R)
4	(Rh)/2	1/5	24	4	80	3.3–3.7 (R)
5	(Rh)/2	1/10	24	4	80	32.8–35.2 (R)
6	(Rh)/3	1/2–1/20	14	3	80–90	0.2–0.9 (S)
7	(Rh)/4 ^a	1/2–1/20	20	4	40–70	8.2–11.5 (R)
8	(Rh)/5	1/2	24	3	40	1.2–1.6 (R)
9	(Rh)/5	1/20	40	3	60	7.9–8.7 (R)
10	(Rh)/6	1/2	24	4	80	1.2–1.6 (R)
11	(Rh)/6	1/20	40	4	60	10.8–11.8 (S)
12	(Rh)/7	1/2	14	3	90	1.0–1.6 ((R)
13	(Rh)/7	1/20	40	4	80	12.9–13.7 (R)
14	(Rh)/8	1/5	72	4	85	5.5–6.5 (R)
15	(Rh)/9	1/1	72	4	50	5.6–6.6 (R)
16	(Rh)/9	1/5	120	4	50	3.7–4.5 (S)
17	(Rh)/10	1/3	24	4	70	1.7–2.3 (S)
18	(Rh)/10	1/7.5	48	4	55	7.9–8.7 (S)
19	(Rh)/11	1/5–1/10	20	3	70–80	0
20	(Rh)/B	1/5–1/10	18–120	3	75–80	1.6–3.7 (R)
21	II	1/1	48	3	60	0.4–0.6 (R)
22	IV	1/1	36	3	70	4.3–5.7 (R)
23	V	1/1	36	3	60	0
24	VI	1/1	48	4	75	1.9–2.7 (S)
25	VII	1/1	48	4	55	0.9–1.7 (R)

^a Reaktionstemperatur 65 °C beim Rh/Ligand-Verhältnis 1/20.

Rh/Ligand-Verhältnisse = 1/20 von 8–12% ee erreicht (Nr. 8–11). Das Ketimin 7 erbringt je nach Rh/7-Verhältnis optische Ausbeuten von 1–13.7% ee (Nr. 12, 13), während das analoge Imin mit Phenyl- statt Pyridylsubstituent racemisches Produkt ergibt [2]. Das Phosphorsäuretrisamid 8 verursacht die gleiche optische Induktion von 6.0% ee wie das entsprechende (S)-Phenylethyl-Derivat [26]. Der Ligand 9 erzielt optische Induktionen von 4–6% ee (Nr. 15, 16), wogegen das entsprechende (S)- α -Phenylethylderivat zu racemischem α -Phenylethanol führt. Das dreizählige Amin 10 liefert optische Induktionen von 1.7–8.7% ee, das zweizählige Amin 11 dagegen racemisches Produkt (Nr. 17–19). (S)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin selbst ergibt optische Ausbeuten bis zu 3.7% ee (Nr. 20).

Im Vergleich zu den In-situ-Systemen $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/1-11$ erhält man bei Einsatz chiraler Rh-Komplexe als Katalysatoren geringe optische Induktionen. Die 0.5% ee von Komplex II liegen im Bereich des analogen In-situ-Systems (Nr. 21). Komplex IV katalysiert mit 5.0% e.e. (Nr. 22), der Thiopheniminkomplex V liefert racemisches Produkt (Nr. 23) und Komplex VI erzielt 2.3% ee (Nr. 24). Der (S)- α -(2-Pyridyl)ethylamin-Komplex VII ergibt 1.4% ee, wie das analoge In-situ-System (Nr. 25).

Die Komplexe II, IV, V und VII enthalten nicht komplexierte Donorgruppen. Sie kommen daher für In-situ-Katalysatoren mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ als Kokatalysatoren in Frage. Der Einsatz der In-situ-Systeme $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}_2]/\text{II-VII}$ bei der Hydro-silylierung nach Schema 2 führt jedoch zu racemischem α -Phenylethanol [19].

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe I–VII und die Durchführung der Katalysen erfolgte unter Stickstoffschutz. Für alle Synthesen wurden wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt.

Die Aldimine 1–6

Eine Mischung von 4.0 mmol (*S*)-(–)- α -(2-Pyridyl)ethylamin [1], 4.0 mmol Aldehyd und 4 g Na_2SO_4 in 60 ml Aceton wird bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels zieht man das Solvens ab.

Ligand 1. Lösungsmittel Aceton. Der gelbe Rückstand wird in 5 ml Aceton aufgenommen und mit 10 ml Petrolether ausgefällt. Ausbeute 70–90%. Fp. 102–105°C. Optische Drehung: (*c* 0.55, Aceton/Methanol 1/1) $[\alpha]_{589}^{20} + 107^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 118^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 145^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 491^\circ$. IR (KBr): 1635 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (60 MHz) 8.70–8.40 (m, 1H), 7.80–6.70 (m, 7H), 4.80 (q, 1H), 1.80 (d, *J* 5.80 Hz, 3H). Analyse von 1: Gef.: C, 73.36; H, 6.27; N, 12.15. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ ber.: C, 74.30; H, 6.24; N, 12.38%; Mol.-Gew., 226.11.

Ligand 2. Lösungsmittel Aceton. Der hochviskose Rückstand wird in 10 ml Aceton aufgenommen und mit 5 ml Ether und 5 ml Petrolether versetzt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus. Ausbeute 25–45%. Fp. 122–125°C. Optische Drehung: (*c* 1.4, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} + 161^\circ$. IR (KBr): 1640 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (250 MHz) 8.54 (m, 1H), 8.23 (s, 1H), 7.62–6.22 (m, 6H), 4.59 (q, 1H), 1.59 (d, *J* 6.72 Hz, 3H), NH ausserhalb des Messbereiches. Analyse von 2: Gef.: C, 71.98; H, 6.68; N, 20.78. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$ ber.: C, 72.32; H, 6.58; N, 21.09%; Mol.-Gew., 199.10.

Ligand 3. Lösungsmittel Ether. Zusatz von 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure zur Beschleunigung der Reaktion. Ligand 3 wird durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei einer Temperatur von 160°C gereinigt. Bei Überschreiten dieser Temperatur Zersetzung zu (*S*)-(–)- α -(2-Pyridyl)ethylamin und einen hochviskosen Destillationsrückstand. Ausbeute 20–40%. Viskoses Öl. Optische Drehung: (*c* 8.0, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} + 6.0^\circ$. IR (Film): 1640 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (60 MHz) 8.60–8.45 (m, 2H), 7.70–6.90 (m, 6H), 4.65 (q, 1H), 1.60 (d, *J* 6.0 Hz, 3H). Analyse von 3: Gef.: C, 66.67; H, 5.48; N, 13.10. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ ber.: C, 66.62; H, 5.60; N, 12.95%; Mol.-Gew., 216.16.

Ligand 4. Lösungsmittel Ether. Der fast farblose Rückstand wird mehrmals mit Petrolether gewaschen und anschliessend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 70–75%. Viskoses Öl. Optische Drehung: (*c* 4.0, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} + 40^\circ$. IR (Film): 1635 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (60 MHz) 8.70–7.00 (m, 9H), 4.70 (q, 1H), 1.60 (d, *J* 5.80 Hz, 3H). Analyse von 4: Gef.: C, 73.80; H, 6.17; N, 19.82. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ ber.: C 73.89; H, 6.21; N, 19.90%; Mol.-Gew., 211.10.

Ligand 5. Lösungsmittel Ether. Der Rückstand wird bei 140°C einer Kugelrohrdestillation im Hochvakuum unterworfen. Ausbeute 90%. Viskoses Öl. Optische Drehung: (*c* 10.5, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} + 56^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 59^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 70^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 147^\circ$.

IR (Film): 1635 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i-TMS): δ (60 MHz) 8.60–8.40 (s, 1H), 8.40 (2 t, 1H), 7.95–7.05 (m, 8H), 4.65 (q, 1H), 1.65 (d, J 6.0 Hz, 3H). Analyse von **5**: Gef.: C, 79.27; H, 6.58; N, 13.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ber.: C, 79.95; H, 6.72; N, 13.32% Mol.-Gew., 210.11.

Ligand 6. Lösungsmittel Ether. Das Imin wird durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei 140°C isoliert. Ausbeute 40–60%. Viskoses Öl. Optische Drehung: (c 4.0, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} -9.0^\circ$. IR (Film): 1670 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i-TMS). δ (60 MHz) 8.35 (d, 1H), 7.30–6.90 (m, 4H), 4.45–1.70 (m, 21H). Analyse von **6**: Gef.: C, 79.27; H, 9.58; N, 10.14. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2$ ber.: C, 79.93; H, 9.70; N, 10.36%; Mol.-Gew., 270.21.

Das Ketimin 7

Eine Lösung von 0.50 g (5.0 mmol) Acetylaceton, 0.61 g (5.0 mmol) (*S*)-(–)- α -(2-Pyridyl)ethylamin und 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 130 ml Benzol wird 3 h am Rückfluss gekocht, wobei das zurücklaufende Lösungsmittel einen mit wasserfreiem CaSO_4 beschickten Soxhletextraktor passiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 130°C im Hochvakuum kugelrohrdestilliert. Ausbeute: 80–90%. Gelbes viskoses Öl. Optische Drehung: (c 8.1, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} +489^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} +520^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} +625^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} +1520^\circ$. IR (Film): $1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i-TMS): δ (250 MHz) 8.50–8.45 (m, 1H), 7.65–7.05 (m, 3H), 5.00 (s, 1H), 4.90 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.55 (d, J 6.0 Hz, 3H). Analyse von **7**: Gef.: C, 70.28; H, 8.24; N, 13.72. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ ber.: C, 70.50; H, 8.36; N, 13.31%; Mol.-Gew., 204.13.

Der Ligand 8

Zu einer Lösung von 7.1 g (*S*)-(–)- α -(2-Pyridyl)ethylamin (58.2 mmol) in 20 ml absolutem CHCl_3 tropft man bei -10°C innerhalb 15 min eine Lösung von 0.9 g POCl_3 (9.7 mmol) in 20 ml CHCl_3 , wobei sich ein farbloser Niederschlag aus der gelben Reaktionsmischung abscheidet. Man erwärmt auf Raumtemperatur und rührt 12 h. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Solvens erhält man eine zähe ölige Substanz, die in 5 ml Aceton aufgenommen wird. Auf Zusatz von 10 ml Ether fällt ein Niederschlag aus, der mit Ether gewaschen wird. Farbloses Pulver. Ausbeute 0.80 g (20%). Fp. $134\text{--}135^\circ\text{C}$. Optische Drehung: (c 1.0, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} -57^\circ$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , i-TMS): δ (60 MHz) 8.50 (m, 1H), 7.85–6.95 (m, 3H), 4.00–3.40 (m, 1H), 4.50 (q, 1H), 1.45 (d, J 5.8 Hz, 3H). $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$, ext. H_3PO_4): δ (101.3 MHz) +15.2 (s). Analyse von **8**: Gef.: C, 60.93; H, 6.52; N, 20.59. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{OP}$ ber.: C, 61.40; H, 6.63; N, 20.47%; Mol.-Gew., 410.22.

Der Ligand 9

Zur gelben Lösung von 0.52 g (1.50 mmol) Tris-(*o*-formylphenyl)-phosphan in 150 ml Benzol werden 0.72 g (4.00 mmol) (*S*)-(–)- α -(2-Pyridyl)ethylamin getropft. Man rührt 4 h bei Raumtemperatur. Anschliessend wird unter Verwendung einer Dean-Stark-Falle am Rückfluss gekocht. Nach Abscheidung der erforderlichen Wassermenge wird das Lösungsmittel abgezogen. Man nimmt in Methanol auf und filtriert die gelbliche Lösung über eine 5 cm-Schicht SiO_2 . Nach Abziehen des Solvens fällt man aus Ether/Methanol (1/3) bei -75°C um. Es werden 230 mg

einer farblosen, festen Substanz isoliert, die kurze Zeit an Luft zu handhaben und in allen gängigen organischen Solventien gut löslich ist. Längerer Luftkontakt bewirkt Zersetzung unter Bildung einer zähen, klebrigen Masse. Ausbeute 23%. Fp. 80–85 °C. Optische Drehung: (*c* 3.5; Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} + 55^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 61^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 72^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 197^\circ$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (60 MHz) 8.80 (d, 3H), 8.60–8.30 (m, 3H), 8.05–6.80 (m, 21H), 4.50 (q, 3H), 1.30 (d, *J* 6.0 Hz, 9H). Analyse von **9**: Gef.: C, 74.40; H, 6.07; N, 12.50; Mol.-Gew. 658 (FD-MS, CH_3OH). $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{P}$ ber.: C, 76.55; H, 5.97; N, 12.76%; Mol.-Gew., 658.32.

Die Amine **10** und **11**

2.0 mmol Imin werden in 50 ml Methanol mit Raney-Nickel bei 400 bar H_2 -Druck innerhalb von 20 h reduziert. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum kugelrohrdestilliert.

Ligand 10. Ausgangsmaterial **4**. Farbloses Öl. Sdp. 160 °C/HV. Optische Drehung: (*c* 8.0, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} - 8.3^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 8.9^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 11.2^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 16.4^\circ$. IR (Film): 3300 cm^{-1} [$\nu(\text{NH})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (60 MHz) 8.70–8.40 (m, 2H), 8.00–7.00 (m, 6H), 3.80 (s, 2H), 2.65 (m, 1H), 3.90 (q, 1H), 1.45 (d, *J* 6.0 Hz, 3H). Analyse von **10**: Gef.: C, 72.84; H, 7.09; N, 19.70. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3$ ber.: C, 73.20; H, 7.29; N, 19.55%; Mol.-Gew., 213.12.

Ligand 11. Ausgangsmaterial **5**. Farbloses Öl. Sdp. 170 °C/HV. Optische Drehung: (*c* 3.25, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} - 7.2^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 7.4^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 8.6^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 15.1^\circ$. IR (Film): 3300 cm^{-1} [$\nu(\text{NH})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (60 MHz) 8.50–8.35 (m, 1H), 7.60–6.80 (m, 8H), 3.50 (s, 2H), 2.60 (m, 1H), 4.80 (q, 1H), 1.40 (d, *J* 6.0 Hz, 3H). Analyse von **11**: Gef.: C, 76.76; H, 7.65; N, 13.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ ber.: C, 76.20; H, 7.60; N, 13.20%; Mol.-Gew., 212.13.

Komplex I: Umsetzung von **1** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

Zur Lösung von 0.15 g (0.66 mmol) **1** und 0.148 g (0.60 mmol Rh) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man 50 mg NBu_4HSO_4 und überschichtet mit einer Lösung von 300 mg NaOH in 5 ml Wasser. Nach 2 h Rühren wird die organische Phase eingengt und an SiO_2 (50 × 25 cm) chromatographiert.

Zuerst eluiert man mit Benzol/Ether (20/1) eine hellgelbe Zone von unumgesetztem $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$. Anschliessend läuft mit Ether eine dunkelgelbe Zone, deren Eluat eingengt, mit 5 ml Benzol aufgenommen und mit 5 ml Pentan versetzt wird. Dabei fällt ein schwammiger Niederschlag aus, der mit Benzol/Pentan (1/1) gewaschen wird. Man erhält 80 mg eines ockerfarbenen Pulvers (I). Ausbeute 40%. Fp. 109–111 °C. IR (KBr): 1615 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (250 MHz) 7.86 (m, 1H), 8.28–6.58 (m, 5H), 4.61–3.66 (m, 4H), 2.45 (m, 4H), 1.95 (m, 4H).

Komplex II: Umsetzung von **1** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

Zu 0.125 g (0.50 mmol Rh) $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in 5 ml Methanol gibt man 0.23 g (1.1 mmol) **1**. Nach 5 min fügt man der klaren, braunen Reaktionsmischung 150 mg NH_4PF_6 zu. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit wenig eisgekühltem Methanol und 20 ml Ether gewaschen. Man isoliert 90 mg eines gelben Pulvers (II).

Die Mutterlauge wird eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Ether/Benzol (1/20) wird unumgesetztes $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und mit mit THF/ CH_2Cl_2

(5/1) eine intensiv gelbe Bande eluiert, aus der nach Einengen, Aufnahmen mit Methanol und Fällungen mit Ether weitere 55 mg II isoliert werden. Ausbeute 50%. Fp. 214–216 °C. Optische Drehung: (*c* 0.70, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} - 47^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 58^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 80^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 110^\circ$. IR (KBr): 3500 $[\nu(\text{OH})]$, 1625 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton-*d*₆, *i*-TMS): δ (250 MHz) 9.50 (m, 1H), 9.05–7.05 (m, 9H), 5.50 (q, 1H), 4.83–2.59 (m, 5H), 2.18 (m, 5H), 1.79 (m, 2H), 2.41 (d, *J* 6.76 Hz, 3H). Analyse von II: Gef.: C, 44.72; H, 4.46; N, 4.81; 409 (FD-MS, CH₃OH, Kation von II). C₂₂H₂₆F₆N₂OPRh ber.: C, 45.35; H, 4.50; N, 4.81%; Mol.-Gew., 582.13.

Komplex III: Umsetzung von 2 mit [Rh(cod)Cl]₂

0.300 g (1.51 mmol) **2** und 1.0 g (4.2 mmol) NaH werden in 250 ml Ether 5 h bei –30 °C gerührt, bei –30 °C filtriert und auf –80 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb 30 min eine Lösung von 0.375 g (1.50 mmol) [Rh(cod)Cl]₂ in 50 ml THF. Nach 2 h Rühren bei –80 °C wird innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert und eingengt. Chromatographie an SiO₂ mit Benzol/Ether (5/1) liefert eine erste Bande mit unumgesetztes [Rh(cod)Cl]₂. Die zweite Bande enthält III. Das Eluat wird eingengt und mit Pentan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird mit Pentan gewaschen. Man isoliert 120 mg eines orange-gelben Pulvers (III). Ausbeute 20%. Fp. 145–148 °C. IR (KBr): 1600–1580 cm^{-1} $[\nu(\text{C}=\text{N})]$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, *i*-TMS): δ (250 MHz) 8.56 (m, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.67–6.10 (m, 6H), 4.63 (m, 2H), 4.36 (q, 1H), 4.00–3.80 (m, 2H), 2.45 (m, 4H), 1.84 (m, 4H), 1.62 (d, *J* 6.94 Hz, 3H). Analyse von III: Gef.: C, 58.00; H, 6.01; N, 10.14; 409 (FD-MS, CHCl₃). C₂₀H₂₄N₃Rh ber.: C, 58.66; H, 5.91; N, 10.27%. Mol.-Gew. 409.12.

Komplex IV: Umsetzung von 2 mit [Rh(cod)Cl]₂

Die Suspension von 0.125 g (0.50 mmol Rh) [Rh(cod)Cl]₂ in 6 ml Methanol klart beim Zugabe von 0.2 g (1.01 mmol) **2** unter Braunfärbung auf. Nach 20 min, gibt man 140 mg NH₄PF₆ zu und filtriert nach weiteren 30 min den gelben Niederschlag ab, der 3mal mit je 1 ml eisgekühltem Methanol und mit 20 ml Ether gewaschen wird. Man erhält 80 mg eines gelben Pulvers (IV). Die Mutterlauge wird anschliessend an SiO₂ chromatographiert. Mit THF/CH₂Cl₂ (1/1) läuft eine gelbe Bande, die 80 mg IV enthält. Ausbeute 60%. Fp. 218–220 °C. Optische Drehung: (*c* 0.8, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} - 107^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 124^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20} - 208^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20} - 375^\circ$. IR (KBr): 3440 $[\nu(\text{NH})]$; 1615 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton-*d*₆, *i*-TMS): δ (250 MHz) 11.20 (m, 1H), 8.16–6.57 (m, 8H), 5.85 (q, 1H), 4.38 (m, 4H), 2.55–2.12 (m, 8H), 1.90 (d, 6.68 Hz, 3H). Analyse von IV: Gef.: C, 42.62; H, 4.52; N, 7.62. C₂₀H₂₅F₆N₃PRh ber.: C, 43.20; H, 4.54; N, 7.57%; Mol.-Gew., 555.13.

Komplex V: Umsetzung von 3 mit [Rh(cod)Cl]₂

Die Suspension von 0.12 g (0.49 mmol Rh) [Rh(cod)Cl]₂ in 15 ml Methanol wird bei Zugabe von 0.21 g (0.97 mmol) **3** unter Braunfärbung klar. Anschliessend werden 300 mg NH₄PF₆ zugefügt. Der gelbe Niederschlag wird nach 20 min abfiltriert und mit kaltem Ether/Methanol (1/1) gewaschen. Man isoliert 160 mg eines orangen Pulvers (V). Ausbeute 60%. Fp. 220–223 °C. Optische Drehung: (*c* 0.48, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} + 108^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 118^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 147^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 787^\circ$. IR (KBr): 1620 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 830 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton-*d*₆, *i*-TMS): δ (250 MHz) 8.30–7.41 (m, 8H), 5.97 (q, 1H), 4.69–4.47 (m, 4H), 2.63 (m, 4H), 2.25 (m,

4H), 2.04 (d, J 6.80 Hz, 3H). Analyse von V: Gef.: C, 41.94; H, 4.33; N, 4.78; Mol.-Gew., 427 (FAB-MS, Glycerin, Kation von V). $C_{20}H_{24}F_6N_2PRhS$ ber.: C, 41.94; H, 4.23; N, 4.89%; Mol.-Gew., 572.18.

Komplex VI: Umsetzung von 5 mit $[Rh(cod)Cl]_2$

Die Suspension von 0.125 g (0.50 mmol Rh) $[Rh(cod)Cl]_2$ in 10 ml Methanol klärt bei Zugabe von 220 mg (1.00 mmol) 5 unter Braunfärbung auf. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur gibt man 250 mg NH_4PF_6 hinzu und rührt 1 h. Der Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit eisgekühltem Methanol und Ether gewaschen. Man erhält 180 mg eines mikrokristallinen, zitronengelben Pulvers (VI).

Ausbeute 65%. Fp. 215–217°C. Optische Drehung: (c 0.48, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} + 34^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 35^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 46^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 240^\circ$. IR (KBr): 1610 cm^{-1} [$\nu(C=N)$]. 1H -NMR (Aceton- d_6 , i-TMS): δ (250 MHz) 9.10–7.58 (m, 10H), 5.47 (q, 1H), 4.85 (m, 4H), 2.78 (m, 2H), 2.42 (d, J 6.79 Hz; 3H), 2.16 (m, 4H), 1.79 (m, 2H). Analyse von VI: Gef.: C, 46.16; H, 4.64; N, 4.97. $C_{22}H_{26}F_6N_2PRh$ ber.: C, 46.63; H, 4.63; N, 4.95%; Mol.-Gew., 566.11.

Komplex VII: Umsetzung von B mit $[Rh(cod)Cl]_2$

Zu 0.200 g (0.81 mmol Rh) $[Rh(cod)Cl]_2$ in 25 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 0.125 g (1.02 mmol) (S)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin in 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Die goldgelbe Lösung wird mit 25 ml Wasser überschichtet. Nach Zugabe von 660 mg (4.05 mmol) NH_4PF_6 wird 2 h stark gerührt. Dann wird die organische Phase getrocknet und das Solvens abgezogen. Der Rückstand wird in 30 ml Benzol aufgenommen. Unumgesetztes $[Rh(cod)Cl]_2$ geht dabei in Lösung und VII verbleibt als gelber Niederschlag. Waschen mit Benzol und Trocknen ergibt ein hellgelbes Pulver. Ausbeute 65%. Fp. 200–205°C. Optische Drehung: (c 1.1, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} + 19.0^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 19.1^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 19.3^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 18.2^\circ$. IR (KBr): $3360, 3300\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(NH_2)$]. 1H -NMR ($CD_3OD/CDCl_3$, i-TMS): δ (250 MHz) 7.51 (m, 1H), 7.51–7.35 (m, 3H), 4.59 (q, 1H), 4.50–4.35 (m, 4H), 2.62–2.38 (m, 4H), 2.20–1.90 (m, 4H), 1.71 (d, J 6.80 Hz, 3H). Analyse von VII: Gef.: C, 37.76; H, 4.62; N, 5.78; 333 (FAB-MS, Glycerin, Kation von VII). $C_{19}H_{22}F_6N_2PRh$ ber.: C, 37.65; H, 4.64; N, 5.86%; Mol.-Gew., 478.08.

Hydrosilylierungen

Die Durchführung und Aufarbeitung der Ansätze erfolgt wie beschrieben [7,24]. Zur Bestimmung der optischen Reinheit von α -Phenylethanol wurde neben der polarometrischen Methode [7,24] die Gaschromatographie eingesetzt [27]. Dazu wurde α -Phenylethanol mit t -Butyl-isocyanat zum Urethan umgesetzt. Die enantiomeren Urethane ergeben auf einer Chirasil Val-Säule (50 m) basisliniengetrennte Peaks, die sich gut integrieren lassen [27].

Dank

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

Literatur

- 1 H. Brunner und H. Leyerer, J. Organomet. Chem., 334 (1987) 369.
- 2 H. Brunner und A.F.M.M. Rahman, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1332.

- 3 V.A. Pavlov und E.I. Klabunovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1983) 2015; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 68331x.
- 4 C. Valentini, E. Cernia, M. Fiorini und G.M. Giongo, *J. Mol. Catal.*, 23 (1984) 81.
- 5 H. Brunner und A.F.M.M. Rahman, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 710.
- 6 S. Takeuchi und Y. Ohgo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 1920.
- 7 H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.
- 8 H. Brunner und W. Miehling, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 1237.
- 9 H. tom Dieck und J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694.
- 10 E.I. Karpeiskaya, L.F. Godunova, E.S. Levitina, M.R. Lyubeznova, E.I. Klabunovskii, E.D. Lubuzh und A.I. Lutsenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1984) 85; *Chem. Abstr.*, 100 (1984) 192257s.
- 11 H. Brunner und H. Weber, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3380.
- 12 H. Brunner, A. Knott, R. Benn und A. Ruffińska, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 211.
- 13 H. Brunner, W. Li und H. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 359.
- 14 E.I. Klabunovskii, E.I. Karpeiskaya, E.S. Levitina, L.F. Godunova und L.N. Kaigorodova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1985) 2157; *Chem. Abstr.*, 104 (1985) 207626 v.
- 15 H. Brunner, R. Becker und S. Gauder, *Organometallics*, 5 (1986) 739.
- 16 E.I. Karpeiskaya, E.S. Levitina, L.F. Godunova und E.I. Klabunovskii, *J. Mol. Catal.*, 34 (1986) 129.
- 17 K. Michelsen, *Acta Chem. Scand.*, A 28 (1974) 428.
- 18 O. Cervinka, O. Belovsky und P. Rejmanova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 38 (1973) 1358.
- 19 H. Fisch, *Dissertation, Universität Regensburg*, 1987.
- 20 L. Horner und D.M. Skaletz, *Liebigs Ann. Chem.*, 6 (1975) 1210.
- 21 A. Brändström und K. Gustavii, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 1215.
- 22 J.R. Shapley, R.R. Schrock und J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2816.
- 23 P. Fougereaux, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1975) 375.
- 24 H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 769.
- 25 H. Brunner und A. Kürzinger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 26 H. Brunner und H. Fisch, *J. Chem. Res.*, im Druck.
- 27 H. Brunner und A. Kürzinger, *Organometallics*, im Druck.