

Journal of Organometallic Chemistry, 370 (1989) 17–31
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 09668

Asymmetrische Katalysen

XLVI *. Enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und optisch aktiven Stickstoff-Liganden

Carlo Botteghi *, **Alberto Schionato**,

Dipartimento di Chimica, Facoltà di Chimica Industriale, University of Venice, Calle Larga S. Marta 2137, 30123 Venice (Italy)

Giorgio Chelucci,

Dipartimento di Chimica, University of Sassari, Via Vienna 2, 07100 Sassari (Italy)

Henri Brunner *, **Alfred Kürzinger** und **Uwe Obermann**

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

(Eingegangen den 8. November 1988)

Abstract

The synthesis and characterisation of 16 optically active nitrogen ligands, namely, pyridinethiazolidones, pyridinethiazolines, pyridinimidazolines, Schiff bases and bipyridines, are described. These ligands are used as cocatalysts together with the procatalyst $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in the catalytic hydrosilylation of prochiral ketones with diphenylsilane. With these homogeneous in situ catalysts, optically active 1-phenyl-ethanol is produced from acetophenone after hydrolysis of the silyl ether. The diastereomers of *N*-(1-phenylethyl)-2-(2-pyridinyl)-thiazolidine-4-one give opposite optical inductions. The best optical purity of 71.6% ee is obtained with a pinanyl-substituted bipyridine.

Zusammenfassung

Die Darstellung und Charakterisierung von 16 optisch aktiven Stickstoff-Liganden vom Typ der Pyridinthiazolidone, Pyridinthiazoline, Pyridinimidazoline, Schiffbasen und Bipyridine wird beschrieben. Diese Liganden wurden als Cokatalysatoren zusammen mit dem Prokatalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in der katalytischen Hydrosily-

* XLV. Mitteilung siehe Ref. 1.

lierung von prochiralen Ketonen mit Diphenylsilan eingesetzt. Mit diesen homogenen In-situ-Katalysatoren wird aus Acetophenon nach Hydrolyse der Silylether optisch aktives 1-Phenylethanol erhalten. Die Diastereomeren von *N*-(1-phenylethyl)-2-(2-pyridinyl)-thiazolidin-4-on führen zu entgegengesetzten optischen Induktionen. Die höchste optische Reinheit von 71.6% ee wird mit einem pinanyl-substituierten Bipyridin erreicht.

Einleitung

In einer enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetall-Komplexen überträgt eine substöchiometrische Menge eines optisch aktiven Katalysators die chirale Information auf stöchiometrische Mengen prochiraler Substrate und steuert dabei die bevorzugte Bildung eines Produktenantiomers. Meist wird die chirale Information in Übergangsmetall-Katalysatoren mit optisch aktiven Phosphin-Liganden eingeführt. Im Gegensatz zu den nur über langwierige Synthesen zugänglichen optisch aktiven Phosphor-Liganden sind optisch aktive Stickstoff-Liganden meist einfach herstellbar. Deshalb befassen wir uns seit einiger Zeit mit der Synthese optisch aktiver Stickstoff-Liganden und ihrer Erprobung in der Übergangsmetall-katalysierten enantioselektiven Synthese.

Optisch aktive Stickstoff-Liganden wie Pyridinimine, Pyridinthiazolidine und Pyridinoxazoline haben sich in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan bewährt [1–8]. In-situ-Katalysatoren aus diesen Liganden und dem Prokatalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) ergeben in dieser Reaktion bessere optische Induktionen als Phosphin-haltige Katalysatoren. Bei den nachfolgend beschriebenen Liganden **1–16** handelt es sich um optisch aktive Pyridinthiazolidone (**1–4**), Pyridinthiazoline (**5**), Pyridinimidazoline (**6–9**), Schiffbasen (**10–12**) und Bipyridine (**13–16**), die in der Rh-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan untersucht werden. Die Reaktionen werden in homogener Lösung nach beschriebenen Verfahren durchgeführt [1,9].

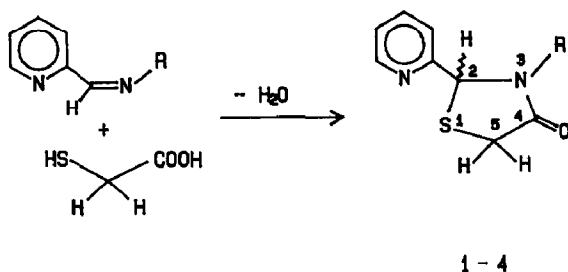
Die Pyridinthiazolidone 1–4

Synthese

Schiffbasen reagieren mit Mercaptoessigsäure unter Wasserabspaltung zu cyclischen Thiazolidonen [10–13]. Verwendet man dabei die Schiffbasen aus 2-Pyridinaldehyd und den optisch aktiven primären Aminen RNH_2 , so erhält man nach Schema 1 die Pyridinthiazolidone **1–4**, die sich in den chiralen Resten R am N-Atom des Fünfrings unterscheiden [9]. Bei dieser Synthese wird an C^2 des Thiazolidonrings ein neues Asymmetriezentrum aufgebaut. Wegen der bereits im Molekül vorhandenen Chiralität des *N*-Substituenten kommt es zur Bildung von zwei Diastereomeren, die unter den Synthesebedingungen (Toluol/Rückfluß) ausnahmslos als 1 : 1-Gemische anfallen.

Trennung der Diastereomeren

Durch fraktionierte Kristallisation aus Ether gelang es, **1** in die optisch reinen Diastereomeren **1(1)** und **1(2)** zu trennen. **1** und **2** konnten auch durch HPLC



Ligand	R
1	(S)-(-)-1-Phenylethylamin
2	(S)-(+)-1-Cyclohexylethylamin
3	(R,R,R,R)-(+)-3-Aminomethylpinan
4	(S)-(+)-2-Methyl-1-butylamin

Schema 1.

analytisch sowie präparativ getrennt werden. Im Fall von **4** ließ sich für die beiden Diastereomeren keine vollständige Basislinientrennung erreichen, weshalb auf eine präparative Trennung verzichtet wurde. Für **3** konnte aus den HPLC-Experimenten nicht mit Sicherheit ermittelt werden, ob es sich um ein Diastereomeregemisch handelt oder ob eine optisch reine Verbindung vorliegt. Ein Vergleich der Drehwerte von **3** mit den optisch reinen Verbindungen **1(1)** und **1(2)** bzw. **2(1)** und **2(2)** spricht jedoch gegen das Vorliegen eines reinen Diastereomers.

Spektren

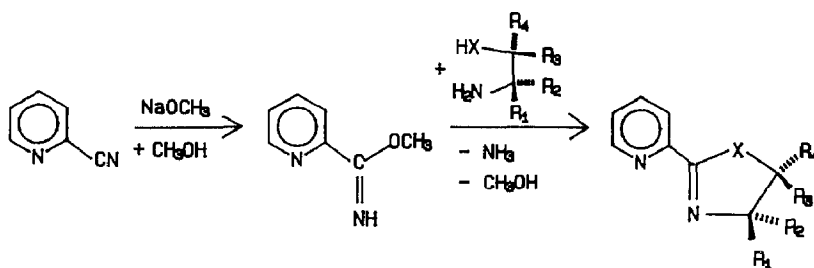
Die Diastereomeren von **1** und **2** unterscheiden sich deutlich in den chemischen Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, nicht dagegen die Diastereomeren von **3** und **4**. Eine spektroskopische Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses ist somit nur für **1** und **2** möglich [9]. Die Methylenprotonen H^5 an C^5 bilden in allen Fällen ein AB-System. Das Signal von H^2 ist infolge Fernkopplung mit dem *trans*-ständigen Proton an C^5 geringfügig aufgespalten.

Die Massenspektren der Verbindungen **1–4** weisen jeweils ein Fragment der Masse $m/e = 165$ auf, welches im Fall von **3** und **4** gleichzeitig Basispeak des Spektrums ist. Hieraus folgt, daß zunächst der Aminteil mit dem chiralen Rest abgespalten wird [9]. **1** bzw. **2** zerfallen daneben bevorzugt unter Abgabe eines Fragments der Masse $m/z = 105$ ($\text{Ph} - \text{CH} - \text{CH}_3$) $^{++}$ bzw. $m/z = 73$ ($\text{SCH}=\text{C}=\text{O}$) $^{++}$ [9].

Die Pyridinthiazoline und Pyridinimidazoline 5–9

Synthese

Die Heterocyklen **5–9** werden durch Kondensation von Methylpyridin-2-carboximidat [14] mit (*S*)-(+)-Cysteinmethylester, (*R*)-(+)-Benzylethylendiamin [15],



5 - 8

Li-gand	X	R1	R2	R3	R4	Konfi-guration
5	S	-H	-COOCH ₃	-H	-H	(4S) - (+)
6	-NH	-CH ₂ C ₆ H ₅	-H	-H	-H	(4R) - (-)
7	-NCH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅	-H	-H	-H	(4R) - (-)
8	-NH	-H	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-H	(4S, 5S) - (+)

Schema 2.

(*R*)-(+)-2-Amino-1-*N*-methylamino-3-propan [15], (1*S*,2*S*)-(–)-Diphenylethylen-diamin [16] und (*R*)-(+)-3-Aminohexahydro-1*H*-azepin hergestellt (Schema 2) [9]. Das Imidazolin **9** besitzt ein asymmetrisches Stickstoffatom, dessen Inversion durch ein starres Kohlenstoffgerüst unterbunden wird (Schema 3) [9].

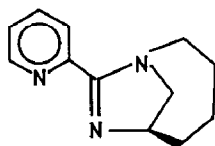
Spektren

Die Protonen des Thiazolinsrings der Verbindung **5** ergeben ein ABC-Multipllett [9].

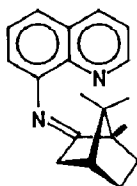
Für das Imidazolin **6** ist eine Valenzisomerisierung mit Austausch der NH-Protonen zwischen den Stickstoffatomen zu beobachten. Folge dieses Effekts ist eine Verbreiterung sämtlicher Signale des ¹H-NMR-Spektrums. Wie aus den unterschiedlichen Intensitäten der NH-Signale bestimmt werden kann, liegt ein Isomerenverhältnis von etwa 2/3 vor. In Verbindung **7** kann eine derartige Isomerisierung wegen der Methylsubstitution des Stickstoffs in Position 1 nicht auftreten. Die Methylenprotonen an C⁵ und in der Seitenkette sind deshalb diastereotop und koppeln mit H⁴ unter Bildung eines ABX-Kopplungsmusters.

Bei Imidazolin **8** führt die Valenzisomerisierung zu strukturgleichen Verbindungen. Verglichen mit **6** treten im Aromatenbereich scharfe Signale auf, während die Signale der Protonen an C⁴ und C⁵ im 250 MHz ¹H-NMR-Spektrum stark verbreitert erscheinen. Ein Proton des Imidazolins **9** in der äußeren Kohlenstoffkette befindet sich vermutlich im Anisotropiebereich des Pyridinrings und ist gegenüber den anderen um ca. 1 ppm tieffeldverschoben.

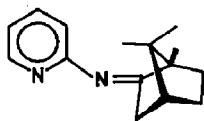
Im Gegensatz zu den Massenspektren der Verbindungen **5–8**, die Molekülpeaks von geringer Intensität aufweisen, ist im Fall von **9** der Basispeak des Spektrums gleich dem Molekülpeak [9].



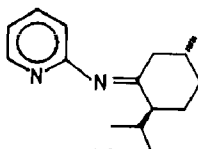
9



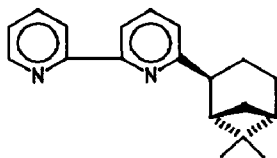
10



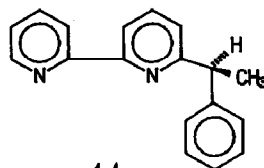
11



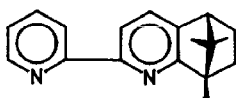
12



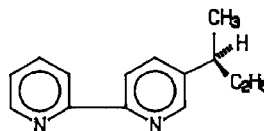
13



14



15



16

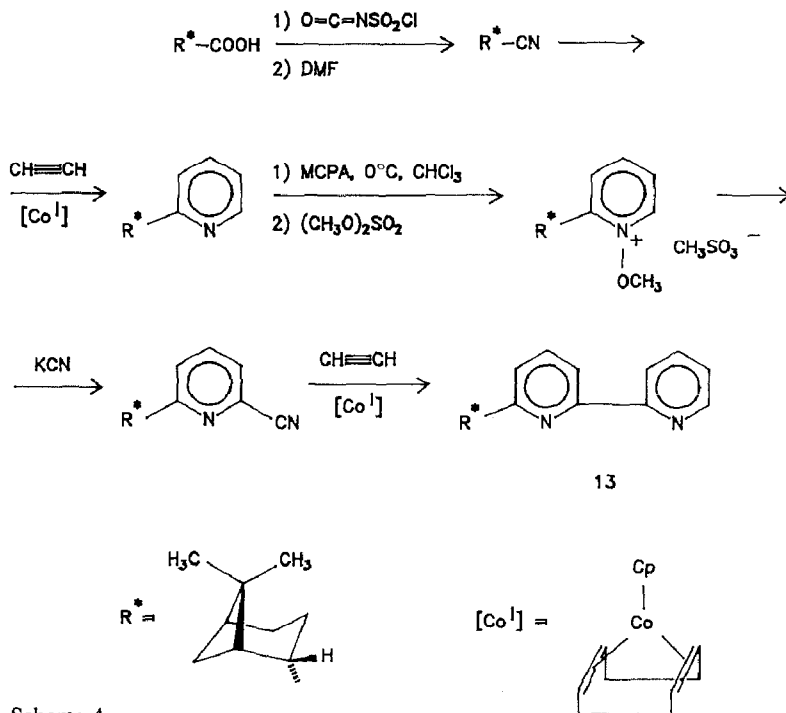
Schema 3.

Die Schiffbasen 10–12

Die Schiffbasen 10–12 wurden durch säurekatalysierte Kondensation von (+)-Campher bzw. (–)-Menthon mit den entsprechenden heteroaromatischen Aminen hergestellt [5]. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch Flash-Chromatographie, wobei Ausbeuten zwischen 70 und 80% erzielt werden konnten.

Die Bipyridine 13–16

Die Synthese der Liganden 13–16 wurde bereits beschrieben [17–19]. Bipyridin 13 läßt sich jedoch von der ursprünglichen Methode abweichend, wesentlich vorteilhafter aus *trans*-(–)-Myrthanol herstellen (Schema 4). Die Umsetzung der Säure R^*COOH [17] mit Chlorosulphonylisocyanat und die anschließende Behandlung mit DMF liefert das Nitril R^*CN in 85% Ausbeute [20]. Diese Verbindung



Schema 4.

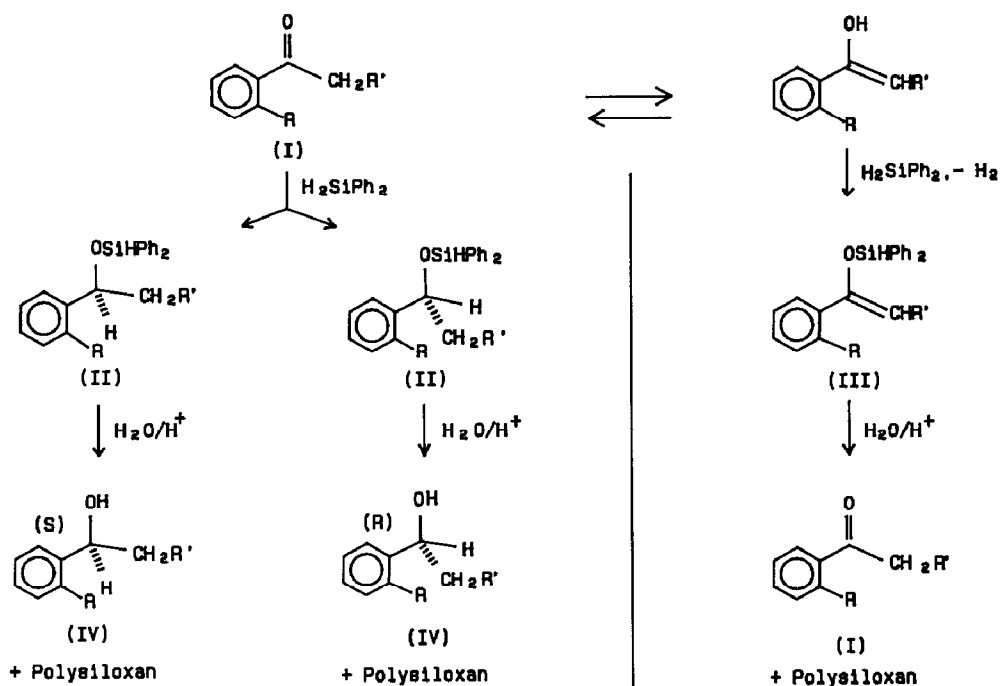
wird mit Acetylen in Gegenwart von $[\text{Co}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclooctadien-1,5})]$ zum *o*-substituierten Pyridin cocyclotrimerisiert (Ausbeute 65%) [17,18]. Die Pyridinium-Verbindung, die aus dem *N*-Oxid durch Alkylierung mit Dimethylsulfat erhalten wird, ermöglicht den nucleophilen Angriff von Cyanid-Anionen, was zu einem äquimolaren Gemisch der 2- und 4-Cyano-pyridin-Isomeren führt [17,18]. Die 4-Cyano-Verbindung kann aufgrund der höheren Basizität durch Behandeln mit 5%iger Salzsäure vom 2-Cyano-Isomeren abgetrennt werden [18]. Ausgehend von der 2-Verbindung kann der zweite Pyridinring ebenfalls durch Co^I -katalysierte Cocyclotrimerisierung aufgebaut werden. Der Ligand **13** wird in einer Gesamtausbeute von 13% erhalten.

Der spezifische Drehwert des so synthetisierten Bipyridins **13** ($[\alpha]_D^{25} + 25.4^\circ$; *c* 2.2, Cyclohexan) ist dem bereits veröffentlichten Drehwert der auf anderem Wege erhaltenen Verbindung **13** vergleichbar [17]. Dies läßt den Schluß zu, daß praktisch keine Epimerisierung des am Pyridinring gebundenen chiralen Myrthanolrests während der Synthese auftritt.

Hydrosilylierungen

Substrate und Produkte

Bei der katalytischen Hydrosilylierung von Ketonen wird eine Si-H-Bindung an die Carbonylgruppe addiert. Der entstehende Silylether wird nachfolgend zum sekundären Alkohol hydrolysiert [21]. Mit optisch aktiven Katalysatoren ist es möglich, die Bildung der Silylether aus prochiralen Ketonen enantioselektiv zu steuern. Parallel zur Reduktion der Carbonylgruppe läuft die Hydrosilylierung der



	a	b	c	d
R	H	Me	OMe	Me
R'	H	H	H	Me

Schema 5.

Enolform enolisierbarer Ketone ab. Dabei entstehen unter Wasserstoffentwicklung die Silylenolether, die bei der hydrolytischen Aufarbeitung die Ketone zurückbilden (Schema 5).

Neben Acetophenon Ia wurden die prochiralen Ketone 2-Methoxyacetophenon Ib, 2-Methylacetophenon Ic und Propiophenon Id mit Diphenylsilan hydrosilyliert. Beschriebenen Verfahren folgend wurden Hydrosilylierungsgrad (Bildung von Silyl-ether II und Silylenolether III) und chemische Ausbeute (Silyl-ether II, der bei der Hydrolyse die sekundären Alkohole IV ergibt) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie der Enantiomerenüberschuß gaschromatographisch nach Derivatisierung der optisch aktiven sekundären Alkohole mit *t*-Butylisocyanat bestimmt [9].

Die Reproduzierbarkeit der im folgenden beschriebenen Hydrosilylierungen beträgt bei der optischen Reinheit $\pm 2\%$ und bei Hydrosilylierungsgrad und chemischer Ausbeute $\pm 5\%$ [1].

Diskussion

Thiazolidon **1** erzielt als Diastereomergemisch bei der Hydrosilylierung von Acetophenon in Toluol nur geringe Enantiomerenüberschüsse. Die optisch reinen Verbindungen weisen demgegenüber mit 35.9% (*S*) für **1(1)** bzw. 14.5% (*R*) für **1(2)** entgegengesetzte und deutlich höhere optische Induktionen auf. Im Lösungsmittel

Tabelle 1

Hydrosilylierung mit den Liganden 1–4 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{H}_2\text{SiPh}_2$; Substrat: Acetophenon; Temperatur: $0 \rightarrow 20^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 18 h; Rh/Ligand: 1/5; Lösungsmittel: Toluol 2 ml; Rh/Substrat: 1/200; Substrat/Silan: 1/1)

Ligand	Hydrosilylierungsgrad (%)	Chemische Ausbeute	Induktion		Konfiguration	Versuchszahl
			% e.e.	\pm %		
1	94	76	1.4	0.5	S	2
1(1)	96	73	35.9	1.1	S	2
1(2)	93	71	14.5	0.7	R	2
1(1)	97 ^a	71	36.0	–	S	1
1(1)	91 ^b	76	21.6	–	S	1
1(1)	100 ^c	71	28.0	–	S	1
1(1)	70 ^d	61	3.4	–	S	1
2	97	70	10.6	0.4	S	2
2(1)	95	70	5.5	0.3	S	2
2(2)	93	73	12.8	1.4	S	2
3	93	81	10.8	0.5	R	2
3	86 ^b	73	12.0	0.9	R	2
3	79 ^c	53	13.5	1.5	R	2
4	96	90	4.2	0.7	R	2

^a Lösungsmittel 2 ml CCl_4 . ^b 2-Methoxyacetophenon. ^c 2-Methylacetophenon. ^d Propiophenon.

CCl_4 tritt im Vergleich mit Pyridinoxazolin-Liganden [1] weder eine Erhöhung der optischen Induktion noch eine Verbesserung des Hydrosilylierungsgrades und der chemischen Ausbeute auf. Wie sich aus Tabelle 1 weiterhin ergibt, werden Substituenten im Phenylring der Acetophenongrundstruktur besser vom Katalysatorsystem $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\mathbf{1(1)}$ toleriert als eine veränderte Alkylseitenkette. Die Thiazolidone **2**, **3** und **4** erbringen in Form der Diastereomerenmischungen bessere Enantiomerausbeuten als **1**. Im Gegensatz zu **1** ergeben die durch HPLC getrennten optisch reinen Diastereomeren von **2** nur geringe Unterschiede in den optischen Ausbeuten bei der Acetophenonhydrosilylierung (Tabelle 1).

Mit Ligand **5** werden in CCl_4 -Lösung geringfügig verbesserte optische Induktionen im Vergleich zu Toluol-Lösung erzielt, allerdings bei vermindertem Hydrosilylierungsgrad und niedriger chemischer Ausbeute.

Die mit den Verbindungen **6–9** erhaltenen Enantiomerenüberschüsse liegen demgegenüber etwas höher, erreichen aber nicht die für die betreffenden Oxazoline beschriebenen Enantioselektivitäten [1]. Werden die Hydrosilylierungen mit den Liganden **6–9** im Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, erfolgt überraschenderweise keine Reaktion. Statt rot gefärbter Lösung erhält man gelbe inhomogene Reaktionsmischungen, aus denen sich gelbe bzw. orangefarbene Feststoffe abscheiden [9].

Unter den Schiffbasen **10–12** erzielt **12** mit 7.0% den besten Wert in der optischen Induktion (Tabelle 2). Wird das Rh/Ligand-Verhältnis von 1/5 auf 1/10 erhöht, läßt sich die Induktion auf 13% ee steigern. Gleiches Verhalten zeigen bereits beschriebene Imine [4].

Innerhalb der Reihe der Bipyridin-Liganden **13–16** fällt Verbindung **13** auf, während die restlichen Bipyridine nur geringe Enantioselektivitäten ergeben. Mit

Tabelle 2

Hydrosilylierungen mit den Liganden **5–16** ($[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{H}_2\text{SiPh}_2$; Substrat: Acetophenon; Temperatur: $0 \rightarrow 20^\circ\text{C}$; Reaktionszeit: 18 h; Rh/Ligand: 1/5; Lösungsmittel: Toluol 2 ml; Rh/Substrat: 1/200; Substrat/Silan: 1/1)

Ligand	Hydrosilylierungsgrad (%)	chemische Ausbeute (%)	Induktion		Konfiguration	Versuchszahl
			% e.e.	\pm %		
5	83	54	0.4	0.2	<i>S</i>	2
5	51 ^a	27	2.4	0.4	<i>S</i>	2
6	65	35	2.8	1.0	<i>S</i>	2
7	73	29	3.5	0.8	<i>R</i>	2
8	81	52	5.2	0.6	<i>S</i>	2
9	98	65	3.8	0.8	<i>R</i>	2
10	100	43	5.6	0.2	<i>S</i>	2
11	94	45	1.5	0.1	<i>R</i>	2
12	100	71	7.0	–	<i>R</i>	1
12	96 ^{b,c}	53	13.3	1.3	<i>R</i>	2
13	100	86	71.6	1.8	<i>R</i>	2
14	100	66	1.1	0.5	<i>R</i>	2
15	100	–	5.7	4.2	<i>R</i>	2
16	100	–	0.0	–	–	2

^a Lösungsmittel 2 ml CCl_4 . ^b Optische Reinheit des Liganden **12** 89%. ^c Rh/Ligand 1/10.

71.6% ee erreicht **13** im System $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\mathbf{13}$ die höchsten optischen Induktionen aller in dieser Arbeit beschriebenen Katalysatoren, gepaart mit der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 2).

Bemerkenswert ist, daß die asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit den Liganden **13–16** überwiegend 1-Phenylethanol der (*R*)-Konfiguration liefert und hinsichtlich der Produktkonfiguration zum gleichen Ergebnis führt wie die Transfer-Hydrierung unter Verwendung der gleichen Prokatalysatoren und chiralen Liganden [17]. In beiden Fällen wird bevorzugt die si-Seite des prochiralen Substrats durch den katalytisch aktiven Komplex angegriffen. Bei der Transfer-Hydrierung wird mit 14.6% ee für das Bipyridin **13** die höchste optische Induktion erzielt. Die wesentlich bessere Enantioselektivität des Liganden **13** in der Hydrosilylierung (71.6% ee) deutet auf zusätzliche, räumlich steuernde Effekte im intermediär gebildeten katalytisch aktiven Komplex [22] hin, die aus der Anwesenheit des sterisch anspruchsvollen Diphenylsilanrests in der Koordinationssphäre des Rhodium-Atoms resultieren.

Die kaum nennenswerte Enantioselektivität der Verbindung **14** könnte auf eine Racemisierung des asymmetrischen α -Phenylethylrests zurückzuführen sein. Das Proton am Chiralitätszentrum ist aufgrund seiner benzylständigen Position zwischen zwei Aromaten sicherlich stark aktiviert und deshalb leicht abspaltbar.

Die geringen optischen Induktionen, die die Liganden **10**, **11**, **12** und **15** erzielen, werden möglicherweise durch eine sterische Hinderung der Ligandenkoordination verursacht. Durch die voluminösen chiralen Reste werden diese Liganden vermutlich nur einzählig am Rhodium gebunden, was dazu führt, daß die chirale Information nicht so effektiv übertragen werden kann, wie im Fall einer zweizähligten Koordination.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Liganden und die Katalysen wurden in N₂-Atmosphäre und in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

¹H-NMR: Varian EM 360-L (60 MHz), Varian FT-80 A (80 MHz), Bruker WM 250 (250 MHz) und Bruker AC 400 (400 MHz), δ -Werte in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz. GC: Varian Aerograph 1800 mit FID-Detektor, Integrator Spectra Physics SP-4100. HPLC: Spectra Physics Sp-8700, Integrator Spectra Physics Sp-4020, Li-Chrosorb 60 [5 μ m]-Säule der Firma Merck, Druck 85 bar, Temperatur 20 °C, UV-Detektor (254 nm). MS: Atlas CH-5 (EI). Drehwerte: Perkin-Elmer Polarimeter 241.

In den ¹H-NMR-Daten sind die Protonen durch die hochgestellte Ringpositionsnummer gekennzeichnet. Aus den Massenspektren sind der Molekülpeak und die fünf intensivsten Massenpeaks angegeben [9].

Synthese der Thiazolidone 1–4

0.052 Mol optisch aktives 2-Pyridinaldimin werden zusammen mit 3.6 ml (0.052 Mol) Mercaptoessigsäure und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Benzol aufgenommen. Durch 16 h Erhitzen am Rückfluss wird das Reaktionswasser beim Passieren einer mit Calciumsulfat beschickten Soxhletapparatur entfernt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt in allen Fällen ein zäher öliges Rückstand. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether (20 \rightarrow -20 °C) können die Produkte gereinigt werden.

(*S*)-(+)-*N*-(α -Phenylethyl)-2-(2-pyridinyl)-thiazolidin-4-on (**1**). Ausgangsmaterial (*S*)-(–)-*N*-(α -Phenylethyl)-2-(2-pyridinyl)-aldimin [5]. Farblose Kristalle (Diastereomeregemisch). Schmp. 85 °C. Ausbeute 66%. HPLC (analytisch) 1 ml/min (CH₃CN/CH₂Cl₂ 20/80): Diastereomer **1(1)** 8.4 min, Diastereomer **1(2)** 9.2 min. MS (EI): m/z (%) = 284 (M^+ , 17), 211(25), 165(52), 107(55), 105(100), 79(25).

Diastereomer **1(1)**. ¹H-NMR (CDCl₃, *i*-TMS): δ (250 MHz) = 1.08 (d, J = 7.3 Hz, 3H), 3.59 (d, J = 15.2 Hz, 1H), 4.12 (dd, J = 15.2 Hz, J = 1.4 Hz, 1H), 5.22 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 5.62 (q, J = 7.3, 1H), 7.06 (m, 1H), 7.20–7.42 (m, 6H), 7.66, 8.57 (m, 2H).

Diastereomer **1(2)**. ¹H-NMR (CDCl₃, *i*-TMS): δ (250 MHz) = 1.70 (d, J = 7.2, 3H), 3.61 (d, J = 15.3 Hz, 3H), 4.00 (dd, J = 15.3 Hz, J = 1.7 Hz, 1H), 5.46 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 5.70 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 6.66 (m, 1H), 6.93–7.32 (m, 7H), 8.32 (m, 1H).

(*S*)-(+)-*N*-(α -Cyclohexylethyl)-2-(2-pyridinyl)-thiazolidin-4-on (**2**). Ausgangsmaterial (*S*)-(+)-*N*-(α -Cyclohexylethyl)-2-(2-pyridinyl)-aldimin [5]. Gelbes Öl (Diastereomeregemisch). Sdp. 230–240 °C/0.1 Torr. Ausbeute 54%. HPLC (analytisch) 2 ml/min (CH₃CN/CH₂Cl₂ 20/80): Diastereomer **2(1)** 3.0 min, Diastereomer **2(2)** 4.1 min; (präparativ) 20 ml/min (CH₃CN/CH₂Cl₂ 10/90): **2(1)** 10.4 min, **2(2)** 11.9 min. MS (EI): m/z (%) = 290 (M^+ , 29), 217(100), 207(78), 134(63), 133(68), 107(51). ¹H-NMR (CDCl₃, *i*-TMS): δ (250 MHz) = 0.67 (d, J = 7.0 Hz, 1.5H) **2(1)**, 1.25 (d, J = 7.0 Hz, 1.5H) **2(2)**, 0.70–1.73 (m, 11H), 3.28–3.41 (m, 1H), 3.51–3.62 (m, 1H), 3.99–4.13 (m, 2H), 5.54 (s, 0.5H) **2(1)**, 5.59 ppm (s, 0.5H) **2(2)**, 7.19–7.43 (m, 2H), 7.71, 8.55 (m, 1H).

(*R,R,R*)-(+)-*N*-(3-Methylpinanyl)-2-(2-pyridinyl)-thiazolidin-4-on (**3**). Ausgangsmaterial (*R,R,R*)-(+)-*N*-(3-Methylpinanyl)-2-(2-pyridinyl)-aldimin [5].

Farblose Kristalle (Diastereomeregemisch). Schmp. 74°C. Ausbeute 76%. HPLC (analytisch) 2ml/min (CH₃CN/CH₂Cl₂ 5/95): **3** 29.3 min. MS (EI): m/z (%) = 330 (M^+ , 22), 165(100), 181(28), 119(36), 120(28), 107(31). ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (250 MHz) = 0.81 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.00 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.51–2.56 (m, 9H), 3.70 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 3.77 (m, 1H), 3.89 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 5.75 (s, 1H), 7.27 (m, 2H), 7.74 (m, 1H), 8.59 (m, 1H).

(*S*)-(+) -*N*-(2-Methylbutyl)-2-(2-pyridinyl)-thiazolidin-4-on (**4**). Ausgangsmaterial (*S*)-(+) -*N*-(2-Methylbutyl)-2-(2-pyridinyl)-aldimin [5]. Beige Kristalle (Diastereomeregemisch). Schmp. 52°C. Ausbeute 71%. HPLC (analytisch) 1 ml/min (CH₃CN/CH₂Cl₂ 10/90): Diastereomer **3(1)** 26.6 min, Diastereomer **3(2)** 28.4 min. MS (EI): m/z (%) = 250 (M^+ , 28), 177(85), 165(100), 120(31), 119(31), 107(31). ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (250 MHz) = 0.77–0.91 (m, 6H), 1.00–1.47 (m, 2H), 1.63–1.76 (m, 1H), 2.41–2.57 (m, 1H), 3.56–3.72 (m, 2H), 3.83–3.91 (m, 1H), 5.67 (m, 1H), 7.22–7.30 (m, 2H), 7.74 (m, 1H), 8.58 (m, 1H).

Synthese des Pyridinthiazolins 5 und der Pyridinimidazoline 6–9

Die Verbindungen **5–9** wurden durch Kondensation von Methylpyridin-2-carboximidat mit 1,2-Aminothiolen und 1,2-Diamininen entsprechend der Vorschrift für 1,2-Aminoalkohole hergestellt [14].

(*S*)-(+) -4-Carbomethoxy-2-(2-pyridinyl)-thiazolin (**5**). Ausgangsmaterial (*S*)-(+) -Cysteinmethylester. Der als Hydrochlorid erhältliche Ester wird in Ether suspendiert, mit einem Überschuß an Triethylamin versetzt und 6 h bei 20°C gerührt. Anschließend werden die festen Anteile abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Das freie Aminothiolen wird ohne weitere Reinigung verwendet. Gelbes Öl. Sdp. 130–140°C/0.1 Torr. Ausbeute 59%. MS (EI): m/z (%) = 222 (M^+ , 5), 165(6), 164(11), 163(100), 78(14), 59(22). ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (250 MHz) = 3.64 (dd, $J = 9.2$ Hz, $J = 4.4$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 5.38 (dd, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.79, 8.15, 8.65 (m, 3H).

(*R*)-(–) -4-Benzyl-2-(2-pyridinyl)-imidazolin (**6**). Ausgangsmaterial (*R*)-(+) -Benzylethylendiamin [15]. Farbloser Feststoff. Schmp. 40–41°C. Ausbeute 37%. MS (EI): m/z (%) = 237 (M^+ , 1), 147(21), 146(100), 109(19), 92(39), 78(24). ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (250 MHz) = 2.71–4.56 (m (br), 5H), 5.91 (s (br), 1H (40%)), 6.10 (s (br), 1H (60%)), 7.21–7.79 (m, 6H), 7.76, 8.14, 8.56 (m, 3H).

(*R*)-(–) -*N*-Methyl-4-benzyl-2-(2-pyridinyl)-imidazolin (**7**). Ausgangsmaterial (*R*)-(+) -1-*N*-Methyl-benzylethylendiamin [15]. Farblose Kristalle. Schmp. 54–55°C. Ausbeute 69%. MS (EI): m/z (%) = 251 (M^+ , 2), 161(13), 160(100), 119(8), 92(9), 78(8). ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (250 MHz) = 2.74 (dd, $J = 13.6$ Hz, $J = 9.4$ Hz, 1H), 2.96 (s, 3H), 3.16–3.28 (m, 2H), 3.45 (dd, $J^1 = J^2 = 9.4$ Hz, 1H), 4.39 (m, 1H), 7.17–7.35 (m, 6H), 7.75, 7.88, 8.63 (m, 3H).

(4*S*,5*S*)-(+) -4,5-Diphenyl-2-(2-pyridinyl)-imidazolin (**8**). Ausgangsmaterial (1*S*,2*S*)-(+) -Diphenylethylendiamin [16]. Gelber Feststoff. Schmp. 116–117°C. Ausbeute 47%. MS (EI): m/z (%) = 299 (M^+ , 41), 194(16), 193(100), 192(14), 89(16), 88(19). ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (250 MHz) = 4.86–5.11 (d (br), 2H), 6.56 (s (br), 1H), 7.23–7.50 (m, 11H), 7.80, 8.32, 8.61 (m, 3H).

(*R*)-(–) -4-*N*-Butyl-2-(2-pyridinyl)-imidazolin (**9**). Ausgangsmaterial (*R*)-(+) -3-Amino-hexahydro-1*H*-azepin, durch Reduktion von käuflichem *D*-(+) -3-Amino- ϵ -caprolactam mit LiAlH₄ erhalten. Farblose Kristalle. Schmp. 86–87°C. Ausbeute 32%. MS (EI): m/z (%) = 201 (M^+ , 100), 200(37), 172(77), 158(34), 105(47), 78(41).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (250 MHz) = 1.18–1.92 (m, 7H), 3.24 (m, 2H), 3.45 (m, 1H), 4.44 (m, 1H), 7.36, 7.77, 8.15, 8.72 (m, 4H).

Synthese der Schiffbasen 10–12

(1*R*,4*R*)-(–)-8'-Chinolinyl-campherimin (**10**). 0.10 Mol (+)-Campher, in 150 ml abs. Xylol gelöst, werden mit 0.11 Mol 8-Aminochinolin und 10 mMol *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Diese Lösung wird in einer Dean-Stark-Apparatur unter Rückfluß erhitzt, wobei das Wasser kontinuierlich entfernt wird. Die Iminbildung verläuft sehr langsam und ist erst nach einer Woche vollständig. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Kieselgel 60 Merck, Petrolether/Ether 9:1). Schmp. 110–111°C. Ausbeute 70%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (400 MHz) = 0.98 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.20 (m, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.34 (m, 1H), 1.48 (d, 1H), 1.76–1.93 (m, 3H), 7.04 (dd, 1H), 7.32 (dd, 1H), 8.06 (dd, 1H), 8.78 (dd, 1H).

(1*R*,4*R*)-(–)-2'-Pyridinyl-campherimin (**11**). 0.10 Mol (+)-Campher, 0.30 Mol 2-Aminopyridin und 10 mMol *p*-Toluolsulfonsäure werden unter analogen Bedingungen umgesetzt. Reaktionsdauer 5 Tage. Reinigung des Produktes durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 102°C (0.03 mm Hg). Ausbeute 70%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (400 MHz) = 0.86 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.25 (m, 1H), 1.65 (m, 4H), 6.72 (d, 1H), 6.93 (dd, 1H), 7.57 (m, 1H), 8.34 (d, 1H).

(2*S*,5*R*)-(+) -2'-Pyridinyl-menthonimin (**12**). 0.10 Mol (–)-Menthon, 0.15 Mol 2-Aminopyridin und 10 mMol *p*-Toluolsulfonsäure werden unter analogen Bedingungen umgesetzt. Reaktionsdauer 3 Tage. Reinigung des Produktes durch Flash-Chromatographie. Farblose Kristalle. Schmp. 85–86°C. Ausbeute 80%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (400 MHz) = 0.89 (dd, 6H), 0.95 (d, 3H), 1.17 (m, 1H), 1.73 (m, 4H), 2.11 (m, 3H), 2.99 (m, 1H), 6.28 (d, 1H), 6.54 (m, 1H), 7.37 (m, 1H), 8.04 (dd, 1H).

Synthese der Bipyridine 13–16

(1*S*,2*S*)-(+) -6-{6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-yl}-2,2'-bipyridin (**13**):

(1*S*,2*S*)-(–)-2-Cyano-7,7-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan. 76 mMol Chlorosulphonylisocyanat werden zu einer Lösung von 70 mMol (–)-Myrthanylsäure [17] in 60 ml abs. Pentan zugetropft. Diese Mischung wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von 12 ml DMF wird die Lösung noch 1 h erwärmt. Hydrolyse mit kaltem Wasser, Ausschütteln mit Pentan und Abziehen des Lösungsmittels liefert einen öligen Rückstand, der im Vakuum destilliert wird. Sdp. 140°C (6 mm Hg). $[\alpha]_D^{20} - 7.1^\circ$ (*c* 3.71, Benzol). Ausbeute 85%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , *i*-TMS): δ (80 MHz) = 0.79 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.55 (d, 1H), 1.84–2.20 (m, 7H), 2.99 (m, 1H). Analyse gef: C, 80.12; H, 9.82; N, 9.54. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ ber.: C, 80.48; H, 10.13; N, 9.38%.

(1*S*,2*S*)-(–)-2-{6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-yl}-pyridin. Eine Lösung von 60 mMol (1*S*,2*S*)-(–)-2-Cyano-7,7-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan und 3.8 mMol $[\text{Co}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclooctadien-1,5})]$ in 80 ml abs. Toluol wird unter Stickstoff in einem Autoklaven (0.2 l) mit 12 atm Acetylen auf 100°C erhitzt. In 20 h wird die theoretische Menge Acetylen absorbiert. Die Reaktionslösung wird mit 10%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit Ether gewaschen und mit 10%iger Natronlauge behandelt (pH 10). Die Pyridinverbindung

wird mit Ether ausgeschüttelt und der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Sdp. 160 °C (3 mm Hg). $[\alpha]_D^{20} -17.86^\circ$ (*c* 2.15, Benzol). Ausbeute 65%. ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (80 MHz) = 1.00 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.76 (d, 1H), 1.90–2.25 (m, 7H), 3.43 (m, 1H), 7.03–7.25 (m, 2H), 7.61 (m, 1H), 8.55 (m, 1H). Analyse gef.: C, 83.19; H, 9.33; N, 6.56. C₁₄H₁₉N ber.: C, 83.53; H, 9.51; N, 6.95%.

(1*S*,2*S*)-(–)-2-Cyano-6-{6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-yl}-pyridin. (1*S*,2*S*)-(–)-2-{6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-yl}-pyridin wird durch Oxidation mit 3-Chlorbenzoesäure in CHCl₃ in das entsprechende *N*-oxid überführt [17], das in Ausbeuten von 85% erhalten wird und einen Schmelzpunkt von 115 °C aufweist.

33 mMol *N*-Oxid und 33 mMol Dimethylsulfat werden 5 h bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das rohe *N*-Methoxy-pyridiniummethylsulfat in 25 ml Wasser aufgenommen und bei 0 °C tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 70 mMol KCN in 30 ml Wasser versetzt. Nach 12 h bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherphase wird mit 5%iger Salzsäure behandelt, um das 4-Cyano-Derivat zu entfernen, anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das verbleibende ölige Rohprodukt wird im Hochvakuum destilliert. Sdp. 150 °C (0.03 mmHg). $[\alpha]_D^{20} -3.38^\circ$ (*c* 2.42, Benzol). Ausbeute 51%. ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (80 MHz) = 0.95 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.70 (d, 1H), 1.88–2.31 (m, 7H), 3.40 (m, 1H), 7.24–7.28

Tabelle 3

Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))

Ligand	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
1	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ OS (284.39)	67.38 (67.57)	5.97 (5.67)	9.82 (9.85)
2	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ OS (290.43)	66.08 (66.17)	7.78 (7.64)	9.66 (9.65)
3	C ₁₉ H ₂₆ N ₂ OS (330.49)	68.80 (69.05)	8.03 (7.93)	8.35 (8.48)
4	C ₁₃ H ₁₉ N ₂ OS (249.36)	62.29 (62.62)	7.29 (7.68)	11.21 (11.23)
5	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (222.27)	53.96 (54.04)	4.53 (4.51)	12.54 (12.60)
6	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ (237.31)	76.27 (75.92)	6.69 (6.37)	16.70 (17.71)
7	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ (251.34)	76.00 (76.46)	6.78 (6.82)	16.81 (16.72)
8	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ (299.37)	79.85 (80.24)	5.71 (5.72)	14.09 (14.04)
9	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ (201.27)	71.57 (71.61)	7.39 (7.51)	21.20 (20.88)
10	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ (278.38)	81.73 (81.97)	7.58 (7.96)	9.83 (10.06)
11	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ (228.33)	78.54 (78.90)	8.43 (8.83)	12.01 (12.26)
12	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ (230.34)	77.87 (78.21)	9.32 (9.62)	11.87 (12.16)

Tabelle 4

Drehwerte der Liganden ($^{\circ}$) 1–9. **1**, **1(1)**, **1(2)**, **6**, **7**, **9** Lösungsmittel CHCl_3 ; **2**, **3**, **4**, **5**, **8** Lösungsmittel Toluol; **2(1)**, **2(2)** Lösungsmittel CH_2Cl_2 ; **10**–**12** Lösungsmittel Benzol

Ligand	c (g/100 ml)	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
1	6.10	+ 60.20	+ 64.67	–	–	–
1(1)	19.91	+ 134.46	+ 140.43	–	–	–
1(2)	6.13	– 250.70	– 257.46	–	–	–
2	29.78	+ 20.08	+ 20.69	+ 23.71	+ 38.15	–
2(1)	11.24	– 117.62	– 122.78	– 139.95	– 242.97	– 391.01
2(2)	9.73	+ 178.83	+ 186.95	+ 213.26	+ 371.84	+ 596.09
3	19.78	+ 3.13	+ 3.08	–	–	–
4	20.17	+ 17.10	+ 15.32	–	–	–
5	20.84	+ 3.04	+ 3.12	+ 3.79	+ 8.78	+ 24.76
6	20.55	– 25.16	– 26.72	– 32.56	– 83.02	–
7	10.45	– 20.24	– 22.11	– 27.27	– 74.74	–
8	10.10	+ 14.55	+ 16.44	+ 23.86	+ 111.39	+ 532.97
9	2.28	– 200.39	– 211.35	– 250.97	– 562.45	–
10	1.44	– 7.64	– 8.33	– 12.22	– 70.83	–
11	3.45	– 67.74	– 71.22	– 83.68	– 177.94	– 439.50
12	2.90	+ 92.86	+ 97.37	– 112.76	–	–

(m, 3H). Analyse gef.: C, 82.35; H, 8.17; N, 8.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ber.: C, 82.52; H, 8.31; N, 9.16%.

Ligand 13. 17 mMol (1*S*,2*S*)-(–)-2-Cyano-6-(6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-yl)-pyridin werden wie für (1*S*,2*S*)-(–)-2-(6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-yl)-pyridin beschrieben mit Acetylen cocyclotrimerisiert. **13** wird durch Kugelrohrdestillation im Hochvakuum gereinigt. Sdp. 163 $^{\circ}$ C (0.03 mmHg). Ausbeute 70%. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 25.4^{\circ}$ (*c* 2.2, Cyclohexan) [17].

(*S*)-(+) -6-(1-Phenylethyl)-2,2'-bipyridin (**14**). Aus (*S*)-(+) -Hydratropasäure, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 90.3^{\circ}$ (*c* 3.2, Cyclohexan), gemäß der in Ref. 17 und 18 beschriebenen Methode. Sdp. 130 $^{\circ}$ C (0.1 mmHg). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 133.8^{\circ}$ (*c* 2.16, Cyclohexan), entsprechend 89% optischer Reinheit.

(1*R*)-(–)-5,6,7,8-Tetrahydro-8,9,9-trimethyl-5,8-methanochinolin (**15**). Aus (+)-Campher gemäß Ref. 18. Sdp. 130 $^{\circ}$ C (0.1 mmHg). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 25.6^{\circ}$ (*c* 2.04, Cyclohexan).

(*S*)-(+) -5-sec-Butyl-2,2'-bipyridin (**16**). Aus (*S*)-(+) -2-sec-Butylacrolein gemäß Ref. 19. Sdp. 120 $^{\circ}$ C (0.1 mmHg). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 26.45^{\circ}$ (*c* 2.02, Cyclohexan), entsprechend 95% optischer Reinheit [19].

Tabelle 3 fasst die Elementaranalysen zusammen, Tab. 4 die Drehwerte der Liganden 1–9.

Durchführung der Hydrosilylierungen

10 mg (0.04 mmol Rh) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, 0.2 mmol Ligand und 8 mmol Keton (z.B. 1 ml Acetophenon) werden in 2 ml Lösungsmittel (z.B. Toluol) gelöst und 10 min bei 20 $^{\circ}$ C gerührt. Von den flüssigen Liganden werden wegen der besseren Dosierbarkeit Stammlösungen mit der jeweils erforderlichen Konzentration in dem betreffenden Lösungsmittel hergestellt. Nach Abkühlen auf 0 $^{\circ}$ C werden 1.6 ml (8 mmol) Diphenylsilan zugegeben und 18 h in dem sich auf 20 $^{\circ}$ C erwärmenden Eisbad gerührt. Vor dem Abbruch der Hydrosilylierungsreaktion wird der Lösung eine

Probe entnommen, mit der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Hydrosilylierungsgrad und chemische Ausbeute wie beschrieben bestimmt werden [1].

Durch Zugabe von 10 ml Methanol und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure wird bei 20 °C hydrolysiert. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird bei 120 °C/0.1 Torr kugelrohrdestilliert.

Anschließend werden 0.1 ml Destillat zusammen mit 0.3 ml *t*-Butylisocyanat und einem Tropfen Triethylamin in einem verschlossenen Reacti Vial 16 h auf 60–70 °C erwärmt. Dann wird überschüssiges Isocyanat verblasen und der Rückstand mit 1.5 ml CH_2Cl_2 verdünnt. Der Enantiomerenüberschuß wird an einer 50 m Chirasil-L-Val Quarzkapillarsäule bestimmt. GC-Daten von 1-Phenylethanol, *o*-Methyl-1-phenylethanol, *o*-Methoxy-1-phenylethanol und 1-Phenyl-1-propanol siehe Ref. [1].

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, U. Obermann, Chem. Ber., 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., 445 (1983).
- 5 H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, Chem. Ber., 117 (1984) 1330.
- 6 H. Brunner, G. Riepl, H. Weitzer, Angew. Chem., 95 (1983) 326; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 331; Angew. Suppl., 445 (1983).
- 7 H. Brunner, R. Becker, G. Riepl, Organometallics, 3 (1984) 1354.
- 8 H. Brunner, A. Kürzinger, J. Organomet. Chem., 346 (1988) 413.
- 9 U. Obermann, Dissertation, Universität Regensburg, 1988.
- 10 K. Harada, in S. Patai (Hrsg.), The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, J. Wiley & Sons, New York, 1970, S. 255.
- 11 A.R. Surrey, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2911.
- 12 H. Erlenmeyer, V. Oberlin, Helv. Chim. Acta, 30 (1947) 1329.
- 13 G.W. Stacy, R.J. Morath, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 3885.
- 14 F.C. Schaefer, G.A. Peters, J. Org. Chem., 26 (1961) 412.
- 15 H. Brunner, U. Holzinger, Eur. J. Med. Chem., im Druck.
- 16 H. Brunner, J. Kraus, J. Mol. Catal., im Druck.
- 17 C. Botteghi, G. Chelucci, G. Chessa, G. Delogu, S. Gladiali, F. Soccolini, J. Organomet. Chem., 304 (1986) 217.
- 18 C. Botteghi, G. Chelucci, Gazz. Chim. Ital., im Druck.
- 19 G. Chelucci, F. Soccolini, C. Botteghi, Synth. Commun., 15 (1985) 807.
- 20 C. Botteghi, G. Chelucci, M. Marchetti, Synth. Commun., 12 (1982) 25.
- 21 I. Ojima, T. Kogure, Tetrahedron Lett., (1974) 1889.
- 22 I. Ojima, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, T. Sato, J. Organomet. Chem., 122 (1976) 83.