

Journal of Organometallic Chemistry, 417 (1991) 173–180
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21313

Enantioselektive Katalysen

LX *. Addition von optisch aktiven Aminen an *P*-substituierte Olefine **

Henri Brunner * und Stephan Limmer

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31,
W-8400 Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. August 1990)

Abstract

The addition of the optically active amines (–)-1-phenylethylamine, (+)-1-phenylethylamine, and (+)-3-aminomethylpinane to diphenylvinylphosphine oxide or 1,1-bis(diphenylphosphino)ethene sulfide gives new PN compounds which were used as cocatalysts in the cross coupling of 1-phenylethyl Grignard with vinylbromide and in the hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane.

Zusammenfassung

Die Addition der optisch aktiven Amine (–)-1-Phenylethylamin, (+)-1-Phenylethylamin und (+)-3-Aminomethylpinan an Diphenylvinylphosphinoxid oder an 1,1-Bis(diphenylphosphinothioyl)ethen führt zu neuen PN-Verbindungen, die als Kokatalysatoren in der Cross-Coupling von 1-Phenylethylgrignard mit Vinylbromid und in der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt werden.

Einleitung

Neben dem Umbau natürlicher Aminosäuren [2] besteht eine weitere Synthesemöglichkeit für optisch aktive *P,N*-Liganden in der Addition von Aminen an Vinylphosphine oder Vinylphosphinoxide [3,4]. Dabei müssen entweder das Amin oder das Olefin oder beide Edukte optisch aktiv sein. Der Einsatz von Vinylphosphinoxiden erfordert nach der Addition eine Reduktion. Die Addition der optisch aktiven Amine kann entweder thermisch [3,4] oder basenkatalysiert [3] ablaufen, wobei die Reaktivität des Olefins die anzuwendende Methode bestimmt. Substituenten, die die Doppelbindung nur schwach aktivieren, verlangen in der Regel die basenkatalysierte Variante. Für stark aktivierende Substituenten hingegen

* LIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herr Prof. Piero Pino anlässlich der Jahrestages seines Todes gewidmet.

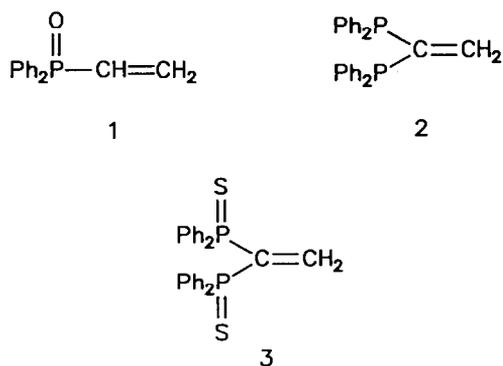
läßt sich die Addition oft thermisch realisieren. Durch Komplexierung an Übergangsmetallzentren wird die Michael-Aktivität mancher Vinylphosphine erhöht. So lassen sich an Übergangsmetallkomplexe von 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen Stickstoff- und Kohlenstoffnucleophile unter milden Bedingungen addieren, wogegen das freie Olefin für eine Addition nicht zugänglich ist [5–14]. In der vorliegenden Arbeit wird die thermische Addition von (–)-1-Phenylethylamin, (+)-1-Phenylethylamin oder (+)-3-Aminomethylpinan an Diphenylvinylphosphinoxid, 1,1-Bis(diphenylphosphinothioyl)ethen bzw. an durch Ni-Komplexierung aktiviertes 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen beschrieben. Die erhaltenen zwei- und dreizähligen Liganden werden in zwei verschiedenen Modellen der enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen eingesetzt [15].

Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 4–12

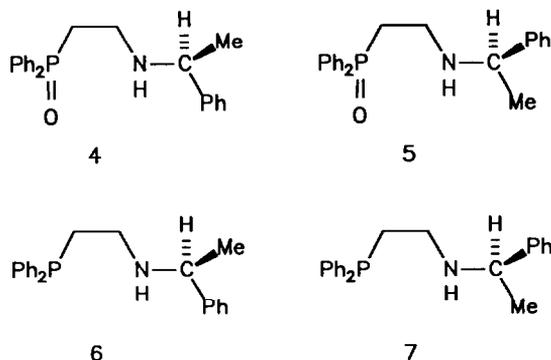
Als Olefine werden Diphenylphosphinoxid (**1**) [16,17], Nickel-komplexiertes 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen (**2**) [18,19] und 1,1-Bis(diphenylphosphinothioyl)ethen (**3**) [20] eingesetzt (Schema 1), an die thermisch die optisch aktiven Amine *S*-(–)-1-Phenylethylamin, *R*-(+)-1-Phenylethylamin bzw. (1*S*,2*S*,3*S*,5*S*)-(+)-3-Aminomethylpinan [21] addiert werden.

An **1** können Amine unter Basenkatalyse nicht addiert werden, wogegen eine thermische Addition für Amine mit einem pK_B -Wert < 3 beschrieben wird [3]. In Analogie zur thermischen Addition von Aminen an Methylphenylvinylphosphinoxid [4] konnte nun gezeigt werden, daß sich Amine mit einem pK_B -Wert > 3 an **1** addieren lassen. Hierzu werden **1** und ein zehnfacher Überschuß an 1-Phenylethylamin 48 h in Toluol am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Komponenten wird **4** bzw. **5** mit HCl-Gas als Hydrochlorid gefällt, umkristallisiert und charakterisiert. Im FD-MS wurde der Molekülpeak des Amins **4** bzw. **5** registriert [15].

Auffallend im $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4**·HCl und **5**·HCl ist die Diastereotopie der Ammoniumprotonen. Durch Zugabe von D_2O werden die Ammoniumprotonen gegen Deuterium ausgetauscht. Dabei resultiert eine Feinaufspaltung der Methin- (Quartett) und Methylenresonanz (Multipllett) [15]. Das $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -



Schema 1.



Schema 2.

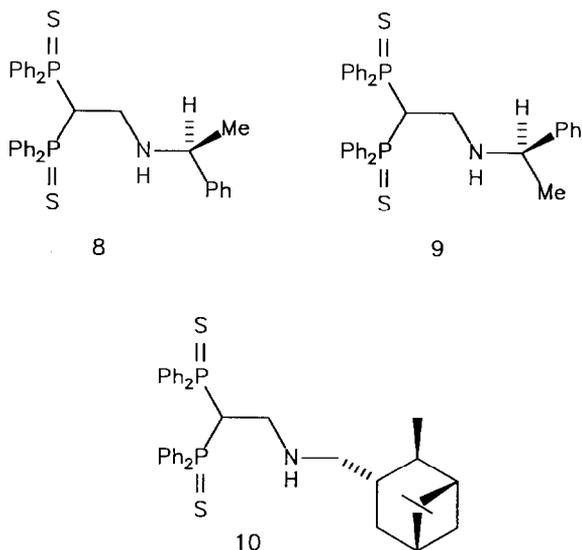
NMR-Spektrum von **4** · HCl und **5** · HCl zeigt ein Singulett, das im Vergleich zu Diphenylvinylphosphinoxid zu tieferem Feld verschoben ist [15].

Die Phosphinoxide **4** und **5** lassen sich mit Trichlorsilan zu den Phosphinen **6** und **7** (Schema 2) reduzieren [22], die chromatographisch gereinigt werden. Elementaranalyse und das ausschließliche Auftreten des Molekülpeaks im FD-MS bestätigen die Struktur von **6** und **7** [15].

Im $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **6** und **7** deutet die Komplexität der Aufspaltung der Methylen-signale auf ein ABCD-System hin, während die Methin- bzw. Methylresonanz als Quartett bzw. Dublett auftritt. Das Aminsignal spaltet nicht auf und ist leicht verbreitert [15]. Auch das $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, in dem ein Singulett registriert wird, das im Vergleich mit **4** und **5** zu hohem Feld verschoben ist und im Bereich für Diphenylalkylphosphine liegt, bestätigt die erfolgreiche Reduktion [15].

Da eine Addition von Aminen an **2** weder thermisch noch basenkatalysiert möglich ist [5], muß die Michael-Aktivität gesteigert werden. Dafür gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum einem bietet sich eine Oxidation von **2** an. In der Literatur werden Oxid, Sulfid und Selenid von **2** beschrieben [19,20], an denen bis jetzt keine Michael-Additionen durchgeführt worden sind. Zum anderen bewirkt eine Komplexbildung mit Übergangsmetallen ebenfalls eine Erhöhung der Michael-Aktivität. An die erhaltenen Komplexe addieren sich Nucleophile unter milden Bedingungen mit guten Ausbeuten [5–14]. Die Bereitschaft von **2**, als Chelatligand Michael-Additionen einzugehen, dürfte sterische Gründe haben. Das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom im viergliedrigen Chelatring steht unter starker Spannung, die sich bei sp^3 -Hybridisierung verringert. Daher dürfte die Reduzierung der Ringspannung Triebkraft der Michael-Addition sein. Da bei den bisherigen Untersuchungen [5–14] die neu erhaltenen Komplexe im Vordergrund standen, wurde der Abspaltung der Metallfragmente vom neuen Phosphinliganden keine Aufmerksamkeit geschenkt. Deshalb finden sich in der Literatur keine Angaben über die freien Additionsprodukte.

Die Addition der optisch aktiven Amine (–)-1-Phenylethylamin, (+)-1-Phenylethylamin bzw. (+)-3-Aminomethylpinan an **3** gelingt bei Raumtemperatur in THF. Nach dem Abziehen des Solvens werden die Produkte **8–10** (Schema 3) mit Methanol gewaschen und anschließend aus Methylenechlorid/Methanol umkristallisiert [15].



Schema 3.

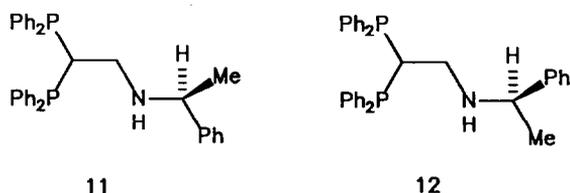
Elementaranalysen und spektroskopische Daten beweisen die Struktur von **8–10**, die jedoch bei thermischer Belastung in die Edukte zerfallen [15], wie auch für andere Michael-Addukte festgestellt worden ist [23].

In siedendem Toluol ist eine andere Reaktion zu beobachten, die Spaltung der C–C-Brücke zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom. Das entstandene Bis(diphenylphosphinothioyl)methan wird ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen [15].

Die thermische Labilität der Verbindungen **8–10** wird durch die FD-Massenspektren bestätigt, in denen neben den Molekülpeaks auch noch die Peaks von **3** und Bis(diphenylphosphinothioyl)methan auftreten [15]. Eine Konsequenz der thermischen Instabilität ist, daß **8–10** nicht zu den entsprechenden Phosphinen reduziert werden können.

Im $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** und **9** fällt die Diastereotopie der Methylenprotonen in der Brücke zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom auf, die mit dem benachbarten Methinproton ein ABX-System erzeugt. Im Falle von **10** erweisen sich die diastereotopen Methylenprotonen als isochron [15]. Im $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **8** und **9** wird eine Diastereotopie der Phosphorkerne, die sich in einem AB-System äußert, beobachtet, für **10** hingegen nicht [15].

Wie bereits ausgeführt, wird mit der Komplexierung von **2** mit Übergangsmetallen die Michael-Aktivität der Doppelbindung erhöht. Untersucht wurden dabei vorwiegend Metalle der 6. und 8. Nebengruppe. Ein geeignetes Übergangsmetall für die Aktivierung von **2** schien das im diesem Zusammenhang noch nicht eingesetzte Nickel(II) zu sein, weil es wie die bereits beschriebenen Platin(II) und Palladium(II) [11–14] eine d^8 -Konfiguration besitzt, und Phosphinliganden aus Nickel(II)-Komplexen mit Cyanid abgespalten werden können [24]. Tropft man zu $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol in THF gelöstes **2**, so entsteht eine rotbraune Lösung, aus der sich langsam ein oranger Niederschlag abscheidet. Der orange Rückstand wird in THF suspendiert und mit einem doppelten Überschuß an Amin versetzt. Zu der entste-



Schema 4.

henden tiefgrünen Lösung werden Natriumcyanid und Wasser gegeben, wobei wiederum ein Farbwechsel, diesmal von grün nach gelb, auftritt. Extraktion der wäßrigen Phase mit einem Ether/THF-Gemisch 4 : 1 liefert ein oranges Rohprodukt. Das überschüssige Amin wird im Hochvakuum abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man solange aus Methylenechlorid/Pentan um, bis farblose Kristalle isoliert werden. Auf diese Weise wird **11** bzw. **12** (Schema 4) analysenrein erhalten, und im FD-Massenspektrum erscheinen nur die Molekülpeaks [15].

Die für **11** und **12** identischen $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen ein ABX-System, das von den Methylenprotonen und dem Methinproton aus der Brücke zwischen den Heteroatomen erzeugt wird. Das Methinproton und die Methylgruppe aus dem eingeführten Amin koppeln miteinander und bilden ein Quartett und Dublett. Das Signal des Aminprotons ist stark verbreitert [15]. In den $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **11** und **12** tritt ein AB-System auf [15].

Katalysen

Die neuen Liganden **6–12** werden als Cokatalysatoren in der Ni-katalysierten Grignard-Cross-Coupling von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid mit Vinylbromid eingesetzt [24]. Dabei werden maximal 9% ee mit **11** bzw. **12** (Tab. 1) erzielt [15].

Bei der Rh-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan [25,26] werden mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und **11** bzw. **12** bei 95% Hydrosilylierungsgrad optische Induktionen von 5.5–7.6% ee erreicht (jeweils 3 Versuche). Mit den Cokatalysatoren **6** und **7** bilden sich nur Racemate [15].

Tabelle 1

Enantioselektive Grignard-Cross-Coupling von 1-Phenylethylmagnesiumchlorid (aus 12.0 mmol 1-Phenylethylchlorid und 13.2 mmol Mg in 20 ml Ether) und 5.6–6.6 mmol Vinylbromid mit Nickelkomplexen (aus NiCl_2 und Ligand) in Ether bei -78°C bis Raumtemperatur [24]

Ligand	Verhältnis Ni/Ligand	Verhältnis Ni/Vinylbromid	Dauer (h)	Chemische Ausbeute (%)	ee (%)	Anzahl der Versuche
6	1 : 1.1	1 : 140–165	12	27–68	7–8 <i>S</i>	4
7	1 : 1.1	1 : 140–165	12	35–75	6–8 <i>R</i>	4
8	1 : 1.1	1 : 140–165	12	25–45	2–3 <i>S</i>	2
9	1 : 1.1	1 : 140–165	12	27–37	3–4 <i>R</i>	2
10	1 : 1.1	1 : 140–165	12	27–30	4–6 <i>S</i>	2
11	1 : 1.1	1 : 140–165	12	33–47	5–9 <i>S</i>	4
12	1 : 1.1	1 : 140–165	12	28–65	5–9 <i>R</i>	4

Experimenteller Teil

Die Synthese der Verbindungen 1–12 und die Durchführung der Katalysen erfolgte in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von absolutierten und Stickstoff-gesättigten Lösungsmitteln. Diphenylvinylphosphinoxid (1) [16,17], 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen (2) [18,19] und 1,1-Bis(diphenylphosphinothioyl)ethen (3) [20] wurden nach bekannten Methoden dargestellt. Die Spektren von 1–3 stimmen mit den publizierten Daten [16–20] überein. Die ^1H -NMR-Spektren (250 MHz) und die ^{31}P -NMR-Spektren (101.6 MHz) wurden an einem Bruker WM 250 Spektrometer, die Massenspektren an einem Varian MAT 311A Spektrometer und die Drehwerte bei 25 °C an einem Perkin–Elmer 241 Polarimeter gemessen.

Darstellung der Verbindungen 4 · HCl und 5 · HCl

1 g (4.38 mmol) 1 und 5.3 g (4.38 mmol) 1-Phenylethylamin werden in 10 ml Toluol 48 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Solvens und Abdestillieren des überschüssigen Amins wird das Rohprodukt in 30 ml Ether aufgenommen und 15 Minuten unter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das ausgefallene Hydrochlorid wird abgesaugt und aus Methanol/Ether bei –25 °C umkristallisiert.

4 · HCl: Edukt: (–)-1-Phenylethylamin. Ausbeute 1.2 g (75%). Fp. 222–223 °C. Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} - 33$ (c 1.0, MeOH). $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3 , i -TMS): δ 10.96 (s, br, 1H, NH_2), 9.78 (s, br, 1H, NH_2), 7.30–7.69 (m, 15H, Ph), 4.19 (m, 1H, CH), 2.76–3.47 (m, 4H, CH_2), 1.75 (d, J 6.9 Hz, 3H, CH_3). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ 1 : 1, 85%ige H_3PO_4): δ 32.30 (s, 1P). Analyse von 4 · HCl: Gef.: C, 68.24; H, 6.86; N, 3.63; Cl, 9.20. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ClNOP}$ (Mol.-Gew. 385.87) ber.: C, 68.48; H, 6.86; N, 3.49; Cl, 9.19%. FD-MS (MeOH): Mol.-Gew. 349 = Molekülion von 4.

5 · HCl: Edukt: (+)-1-Phenylethylamin. Ausbeute 1.2 g (75%). Fp. 222–223 °C. Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} + 33$ (c 1.0, MeOH). Analyse von 5 · HCl: Gef.: C, 68.59; H, 6.78; N, 3.33; Cl, 9.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ClNOP}$ (Mol.-Gew. 385.87) ber.: C, 68.48; H, 6.86; N, 3.49; Cl, 9.19%. FD-MS (MeOH): Mol.-Gew. 349 = Molekülion von 5.

Darstellung der Verbindungen 6 und 7

1 g (2.59 mmol) 4 · HCl bzw. 5 · HCl wird in 50 ml Toluol suspendiert und mit 10 ml 25%iger Natronlauge versetzt. Man rührt solange, bis das Hydrochlorid in Lösung gegangen ist. Die abgetrennte, über Magnesiumsulfat getrocknete Toluolphase wird zusammen mit 5 g (36.9 mmol) Trichlorsilan in einem Autoklaven 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbliche Lösung in ein Schlenkrohr überführt, und die flüchtigen Komponenten werden abgezogen. Den Rückstand nimmt man in 10 ml Toluol und 10 ml Ether auf. Die Lösung wird unter Eiskühlung solange mit 25%iger Natronlauge versetzt, bis sich ein zwischenzeitlich auftretender Niederschlag wieder gelöst hat. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit 40 ml Ether und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der ölige Rückstand an einer kurzen Kieselsäule mit Toluol/Ether als Laufmittel chromatographiert. Man erhält ein gelbliches, leicht viskoses Öl.

6: Edukt: 4 · HCl. Ausbeute 0.58 g (67%). Optische Drehung: $[\alpha]_{\text{D}} - 102$ (c 1.0, CHCl_3). $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3 , i -TMS): δ 7.15–7.60 (m, 15H, Ph), 3.73 (q, J 6.6 Hz, 1H, CH), 2.13–2.73 (m, 4H, CH_2), 1.44 (s, br, 1H, NH), 1.29 (d, J 6.6 Hz, 3H, CH_3), $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$ 1 : 7, 85%ige H_3PO_4): δ –19.4 (s, 1P). Analyse

von **6**: Gef.: C, 78.92; H, 7.34; N, 4.13. $C_{22}H_{24}NP$ (Mol.-Gew. 333.41) ber.: C, 79.25; H, 7.26; N, 4.20%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 333.

7: Edukt: **5** · HCl. Ausbeute 0.58 g (67%). Optische Drehung: $[\alpha]_D +103$ (c, 1.0, $CHCl_3$). Analyse von **7**: Gef.: C, 79.02; H, 7.38; N, 4.32. $C_{22}H_{24}NP$ (Mol.-Gew. 333.41) ber.: C, 79.25; H, 7.26; N, 4.20%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 333.

Darstellung der Verbindungen 8–10

2 g (4.34 mmol) **3** und (4.80 mmol) Amin werden in 10 ml THF 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der weiße Rückstand zweimal mit 10 ml Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Umkristallisation aus Methylenchlorid/Methanol bei $-25^\circ C$ liefert ein analysenreines Produkt.

8: Edukt: (–)-1-Phenylethylamin. Ausbeute: 2.0 g (77%). Fp. 125–126°C. Optische Drehung: $[\alpha]_D -30$ (c 1.0, $CHCl_3$). $\{^{31}P\}^1H$ -NMR ($CDCl_3$, i-TMS): δ 6.84–7.97 (m, 25H, Ph), 4.25 (t, J 5.3 Hz, 1H, CH), 3.08–3.29 (m, 3H, CH, CH_2), 1.59 (s, br, 1H, NH), 0.90 (d, J 6.6 Hz, 3H, CH_3). $\{^1H\}^{31}P$ -NMR ($CDCl_3/CHCl_3$ 1 : 1, 85%ige H_3PO_4): δ 45.3 (s, 2P). Analyse von **8**: Gef.: C, 70.12; H, 5.71; N, 2.48. $C_{34}H_{33}NP_2S_2$ (Mol.-Gew. 581.72) ber.: C, 70.20; H, 5.72; N, 2.41%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 581.

9: Edukt: (+)-1-Phenylethylamin. Ausbeute: 2.0 g (77%). Fp. 125–126°C. Optische Drehung: $[\alpha]_D +31$ (c 1.0, $CHCl_3$). Analyse von **9**: Gef.: C, 70.05; H, 5.96; N, 2.32. $C_{34}H_{33}NP_2S_2$ (Mol.-Gew. 581.72) ber.: C, 70.20; H, 5.72; N, 2.41%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 581.

10: Edukt: (+)-3-Aminomethylpinan. Ausbeute: 1.9 g (70%). Fp. 133–135°C. Optische Drehung: $[\alpha]_D +14$ (c 1.0, $CHCl_3$). $\{^{31}P\}^1H$ -NMR ($CDCl_3$, i-TMS): δ 7.19–8.02 (m, 20H, Ph), 4.29 (t, J 5.2 Hz, 1H, CH), 3.31 (d, J 5.2 Hz, 2H, CH_2), 0.84–2.23 (m, 20H, NH, Pinanyl). $\{^1H\}^{31}P$ -NMR ($CDCl_3/CHCl_3$ 1 : 1, 85%ige H_3PO_4): δ 46.4 (s, 2P). Analyse von **10**: Gef.: C, 70.52; H, 6.90; N, 2.01. $C_{37}H_{43}NP_2S_2$ (Mol.-Gew. 627.83) ber.: C, 70.78; H, 6.90; N, 2.23%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 627.

Darstellung der Verbindungen 11 und 12

1.2 g (5.05 mmol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ werden in 20 ml absolutem Ethanol gelöst. Dazu tropft man eine Lösung aus 2 g (5.05 mmol) **2** in 20 ml THF, wobei ein Farbumschlag von grün nach rotbraun auftritt. Aus dieser rotbraunen Lösung scheidet sich langsam ein oranger Niederschlag ab. Nach 3 h zieht man das Solvens ab und trocknet im Ölpumpenvakuum. Den erhaltenen orangen Feststoff suspendiert man in 20 ml THF und tropft anschließend 15.15 mmol 1-Phenylethylamin zu. Während des Zutropfens geht der orange Feststoff mit grüner Farbe in Lösung. Nach 2 h Rühren versetzt man mit 20 ml Wasser und 1.2 g Natriumcyanid und rührt 16 h lang. Die Cyanidzugabe bewirkt einen Farbwechsel von grün nach gelb. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit einem Gemisch aus 40 ml Ether und 10 ml THF und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Solvens wird das überschüssige Amin im Hochvakuum abgezogen. Das verbleibende orange gefärbte Öl wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen und mit Pentan bis zur einsetzenden Trübung versetzt. Danach wird die Mischung 48 h bei $-25^\circ C$ aufbewahrt. Dabei scheidet sich das Produkt als farblose Kristalle ab. Sollten die Kristalle gelb gefärbt sein, muß die Umkristallisation wiederholt werden.

11: Edukt: (–)-1-Phenylethylamin. Ausbeute: 1.1 g (42%). Fp. 102–104°C. Optische Drehung: $[\alpha]_D -33$ (c 1.0, CHCl₃). $\{^{31}\text{P}\}^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, i-TMS): δ 6.89–7.55 (m, 25H, Ph), 3.28 (X-Teil eines ABX-Systems, J_{AX} 5.2 Hz, J_{BX} 5.2 Hz, 1H, CH), 3.10 (q, J 6.5 Hz, 1H, CH), 2.68 (A-Teil, J_{AB} 12.6 Hz, 1H, CH₂), 2.60 (B-Teil, 1H, CH₂), 0.87 (d, J 6.5 Hz, 3H, CH₃), 0.82 (s, br, 1H, NH). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃/CHCl₃ 1:1, 85%ige H₃PO₄): δ –7.6 (A-Teil eines AB-Systems, J_{AB} 141.1 Hz, 1P), –9.5 (B-Teil, 1P). Analyse von **11**: Gef.: C, 78.62; H, 6.35; N, 2.53. C₃₄H₃₃NP₂ (Mol.-Gew. 517.59) ber.: C, 78.89; H, 6.43; N, 2.71%. FD-MS (THF): Mol.-Gew. 517.

12: Edukt: (+)-1-Phenylethylamin. Ausbeute: 1.1 g (42%). Fp. 102–104°C. Optische Drehung: $[\alpha]_D +34$ (c 1.0, CHCl₃). Analyse von **12**: Gef.: C, 78.87; H, 6.58; N, 2.89. C₃₄H₃₃NP₂ (Mol.-Gew. 517.59) ber.: C, 78.89; H, 6.43; N, 2.71%. FD-MS (GHF): Mol.-Gew. 517.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

Literatur

- H. Brunner und S. Limmer, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 55.
- T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, K. Kanehira, T. Hioki und M. Kumada, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 2195.
- G. Märkl und B. Merkl, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 4459.
- K.M. Pietrusiewicz und M. Zablocka, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 1991.
- G.R. Cooper, F. Hassan, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 614.
- H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller und J. Riede, *Organometallics*, 4 (1985) 1208.
- G.R. Cooper, D.M. McEwan und B.L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta*, 122 (1986) 207.
- G.R. Cooper, D.M. McEwan und B.L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta*, 76 (1983) L165.
- A.M. Herring, S.H. Koskimies und B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 13.
- F. Hassan, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 89.
- X.L.R. Fontaine, F. Hassan, S.J. Higgins, G.B. Jacobson, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1635.
- F. Hassan, S.J. Higgins, G.B. Jacobson, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 3011.
- S.J. Higgins und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 1527.
- A.M. Herring, S.J. Higgins, G.B. Jacobson und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 882.
- S. Limmer, Dissertation Universität Regensburg, 1990.
- K.D. Berlin und G.B. Butler, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2537.
- C. Wu und F.J. Welch, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1229.
- H. Schmidbaur, R. Herr und J. Riede, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2322.
- W. McFarlane und I.J. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1915.
- H. Schmidbaur, R. Herr und G. Müller, *Z. Chem.*, 24 (1984) 378.
- W. Himmele und H. Siegel, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 911.
- H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.
- J.A. Rahn, A. Delian und J.H. Nelson, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 215.
- H. Brunner, H.-J. Lautenschlager, W.A. König und R. Krebber, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 847.
- H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 377; *Angew. Chem., Suppl.*, (1982) 769.
- H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.