

Journal of Organometallic Chemistry, 417 (1991) C63–C65
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22148PC

Preliminary communication

Asymmetrische Katalysen

LXXV *. Enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Pyridinyloxazolin-kobalt(I)-Komplexen als Katalysatoren

Henri Brunner * und Klaus Amberger

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

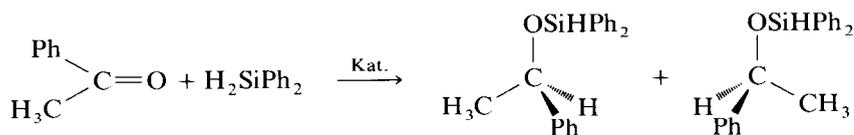
(Eingegangen den 24. Juni 1991)

Abstract

In situ catalysts cobalt(I)/pyridinyloxazoline give satisfactory enantioselectivities and high chemical yields in the asymmetric hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane.

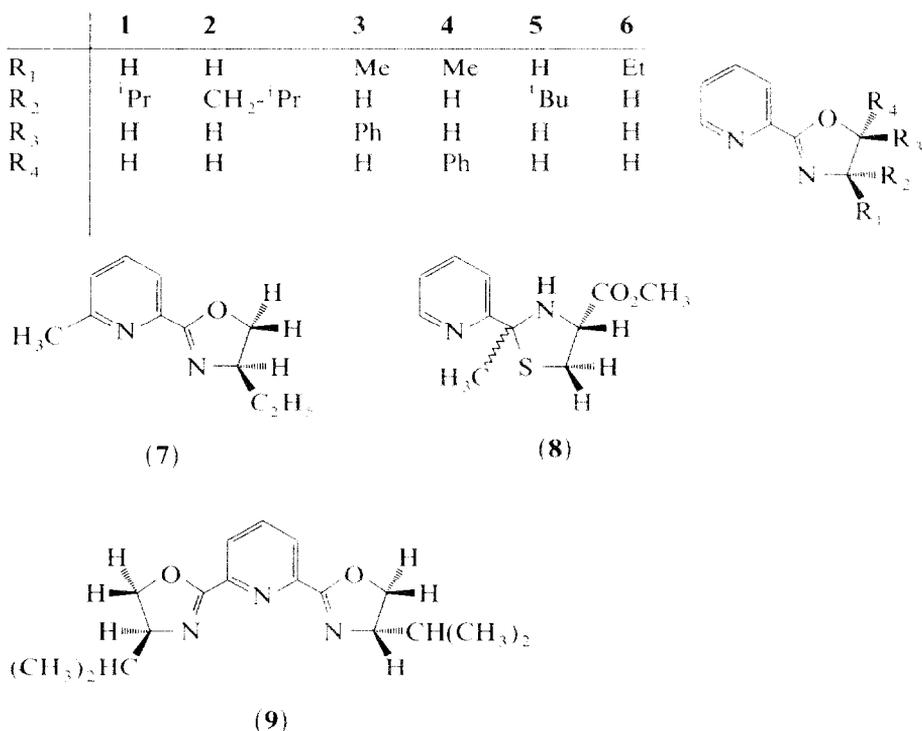
Der Kobalt(I)-Komplex $[\text{Co}(\text{py})_6][\text{BPh}_4]$ [2,3] zeigt große katalytische Aktivität bei Trimerisierungen und Hydrooligomerisierungen [4,5]. Daher haben wir diesen kationischen Kobalt(I)-Komplex auch als Prokatalysator in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt (Schema 1). Als Cokatalysatoren werden die optisch aktiven Pyridinyloxazoline 1–7 [6,7], das Pyridinylthiazolidin 8 [8,9] und das Pyridinylbisoxazolin 9 [10,11] verwendet (Schema 2).

Die Aktivität des Prokatalysators ist beachtlich hoch. Bei der Reaktion von Acetophenon mit Diphenylsilan wird kein Nebenprodukt erhalten, während bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel der Silylenolether $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOSiHPh}_2$ als Nebenprodukt gebildet wird (Tab. 1: No 1, 2).



Schema 1.

* LXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.



Schema 2.

Mit $[\text{Co}(\text{py})_6][\text{BPh}_4]$ als Prokatalysator werden mit den Liganden **2**, **3**, **5**, **7**, **9** hohe Hydrosilylierungsgrade erreicht. Die chemischen Ausbeuten sind bedingt durch die Silylenoletherbildung niedriger (Tab. 2: No 2, 3, 5, 7, 9). Die optischen Induktionen für die Liganden **1–9** liegen im unteren bis mittleren Bereich. Das Pyridinyloxazolin **1** bringt mit 52,9–56,3% den höchsten Enantiomerenüberschuß (Tab. 2: No 1).

Die Pyridinyloxazoline **6**, **7** unterscheiden sich durch eine Methylgruppe am C6-Atom des Pyridinrestes. In der rhodiumkatalysierten Hydrosilylierung tritt bei Einführung der Methylgruppe eine Inversion der optischen Induktion der Produkte auf [7]. Mit $[\text{Co}(\text{py})_6][\text{BPh}_4]$ als Prokatalysator ergibt sich dagegen keine Umkehrung der Produktkonfiguration. Die mit dem *In-situ*-Katalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\mathbf{9}$ erreichten hohen Enantiomerenüberschüsse [10,11] sind mit dem Katalysatorsystem $[\text{Co}(\text{py})_6][\text{BPh}_4]/\mathbf{9}$ nicht möglich.

Tabelle 1

Acetophenon/Silan, 1:1; Co/Substrat, 1:200; Temperatur, 0–20 °C; Reaktionszeit, 18 h

No	Prokatalysator	Lösungsmittel	Hydrosilylierungsgrad (%)	chemische Ausbeute (%)	Anzahl Versuche
1	$[\text{Co}(\text{py})_6][\text{BPh}_4]$	-	100	100	2
2	$[\text{Co}(\text{py})_6][\text{BPh}_4]$	Pyridin	91,3–100	72,8–92,9	3

Tabelle 2

Co/Ligand, 1:3.3; Co/Substrat, 1:200; Acetophenon/Silan, 1:1; Temperatur, 0–20 °C; Reaktionszeit, 18 h; kein Lösungsmittel

No	Ligand	Hydrosilylierungsgrad (%)	chemische Ausbeute (%)	optische Induktion (%ee)	Anzahl Versuche
1	1	36.9/47.2	25.7/35.6	52.9/56.3 (R)	2
2	2	89.8/91.1	75.5/77.0	14.2/14.6 (R)	2
3	3	85.3/87.0	73.8/76.0	23.8/24.4 (S)	2
4	4	29.4/34.8	18.4/22.2	21.8/27.6 (R)	2
5	5	93.4/95.0	88.8/90.1	12.9/13.2 (R)	2
6	6	51.7/55.0	44.5/48.2	11.0/12.0 (S)	2
7	7	73.2/91.2	66.5/84.5	3.1/6.8 (S)	2
8	8	22.9/24.1	7.0/7.3	31.9/33.4 (R)	2
9	9	90.1/79.8	78.0/68.0	28.1/29.9 (R)	2

Experimenteller Teil

[Co(py)₆][BPh₄] wurde nach der unter Ref. 2 beschriebenen Methode dargestellt. Die enantioselective Hydrosilylierung wurde analog Ref. 6 durchgeführt. Dort sind auch die Begriffe *Hydrosilylierungsgrad %* und *chemische Ausbeute %* definiert. Die Reaktionsbedingungen werden in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

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 P. Brandl, *Tetrahedron: Asymmetry*, im Druck.
- 2 G. Fachinetti, T. Funaioli und P.F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1100.
- 3 G. Fachinetti, P. Biagini, T. Funaioli und A. Juris, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) C61.
- 4 P. Biagini, T. Funaioli, G. Fachinetti, F. Laschi und P.F. Zannazi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 405.
- 5 P. Biagini, A.M. Caporusso, T. Funaioli und G. Fachinetti, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1079; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1009.
- 6 H. Brunner und U. Obermann, *Chem. Ber.*, 112 (1989) 499.
- 7 H. Brunner und P. Brandl, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) C81.
- 8 H. Brunner, G. Riepl und H. Weitzer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 326; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 331; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 445.
- 9 H. Brunner, R. Becker und G. Riepl, *Organometallics*, 3 (1984) 2354.
- 10 H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura und K. Itoh, *Organometallics*, 10 (1991) 500.
- 11 H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo und K. Itoh, *Organometallics*, 8 (1989) 846.