

Funktionelle Phosphane[☆]

Part XI. Optisch reine β -Aminophosphane und β -Aminophosphinite für die komplexkatalysierte Reduktion organischer Carbonylverbindungen. Molekülstrukturen von [(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂Me]Cl, (1*R*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHSO₂Me und [{(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe- κ N, κ P}Rh(η^4 -1,5-C₈H₁₂)]-BF₄

Lutz Dahlenburg*, Rainer Götz

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, EgerlandstraÙ 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen am 3 Mai 2000; eingegangen in revidierter Form am 17 Juli 2000

Herrn Professor Dr Henri Brunner zum 65. Geburtstag gewidmet.

Abstract

The preparation of optically active β -aminophosphane ligands, (–)-(1*R*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂ (**5**), (+)-(1*S*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂ (**6**), (–)-(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe (**7**), and (1*R*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHSO₂Me (**8**), as well as of related β -aminophosphinites, (+)-(1*R*,2*S*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NH₂ (**9**), (–)-(1*R*,2*R*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NHMe (**10**), (+)-(1*S*,2*S*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NHMe (**11**), and (–)-(1*R*,2*S*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NHMe (**12**), from commercially available ephedrine, norephedrine, and pseudoephedrine enantiomers is reported. Ligands **6** and **7** react with [M(η^4 -1,5-C₈H₁₂)₂]BF₄ (M = Rh, Ir) to afford the *P,N* chelate complexes [{(1*S*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂- κ N, κ P}Ir(η^4 -1,5-C₈H₁₂)]BF₄ (**13**), [{(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe- κ N, κ P}Rh(η^4 -1,5-C₈H₁₂)]BF₄ (**14**), and [{(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe- κ N, κ P}Ir(η^4 -1,5-C₈H₁₂)]BF₄ (**15**), of which **14** and **15** exist as mixtures of three sterically locked ring conformers. The molecular structures of the prevailing λ (*R_C,R_C,S_N*) form of rhodium complex **14**, of β -aminophosphane **8** and of the hydrochloride of ligand **7** were determined by single-crystal X-ray diffraction. In the presence of added triethylamine, iridium complex **15** catalyzes the enantioselective hydrogenation of acetophenone, giving (–)-(*S*)-1-phenylethanol in modest enantiomeric excess (40%). © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die Darstellung optisch aktiver β -Aminophosphan-Liganden, (–)-(1*R*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂ (**5**), (+)-(1*S*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂ (**6**), (–)-(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe (**7**) und (1*R*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHSO₂Me (**8**), sowie verwandter β -Aminophosphinite, (+)-(1*R*,2*S*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NH₂ (**9**), (–)-(1*R*,2*R*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NHMe (**10**), (+)-(1*S*,2*S*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NHMe (**11**), und (–)-(1*R*,2*S*)-Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NHMe (**12**), aus den kommerziell verfügbaren Enantiomeren von Ephedrin, Norephedrin und Pseudoephedrin wird beschrieben. Die Liganden **6** und **7** bilden mit [M(η^4 -1,5-C₈H₁₂)₂]BF₄ (M = Rh, Ir) die *P,N*-Chelatkomplexe [{(1*S*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂- κ N, κ P}Ir(η^4 -1,5-C₈H₁₂)]BF₄ (**13**), [{(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe- κ N, κ P}Rh(η^4 -1,5-C₈H₁₂)]BF₄ (**14**) und [{(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe- κ N, κ P}Ir(η^4 -1,5-C₈H₁₂)]BF₄ (**15**), von denen **14** and **15** als Gemische dreier sterisch fixierter Ringkonformere existieren. Die

[☆] Part X: [1a]; gleichzeitig 10. Mitteilung zu 'Chirale Chelatphosphane' (Part IX: [1b]).

* Corresponding author. Tel.: +49-9131-8527353; fax: +49-9131-8527387.

E-mail address: dahlenburg@chemie.uni-erlangen.de (L. Dahlenburg).

Molekülstrukturen der vorherrschenden $\lambda(R_C, R_C, S_N)$ -form des Rhodiumkomplexes **14**, des β -Aminophosphans **8** und des Hydrochlorids von Ligand **7** wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. In Gegenwart von Triethylamin katalysiert der Iridiumkomplex **15** die enantioselektive Hydrierung von Acetophenon zu (–)-(*S*)-1-Phenylethanol mit mäßiger optischer Ausbeute (40%). © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Rhodium; Iridium; Chirality; *P,N* ligands; X-ray structure analysis; Hydrogenation

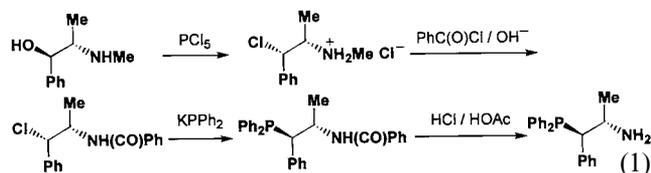
1. Einleitung

In der vorausgehenden Mitteilung berichteten wir über die Anwendung des *P,N*-koordinierten 2-(Diphenylphosphanyl)anilidoiridium(I)-Komplexes [Ir(CO)(PPh₃)(2-Ph₂PC₆H₄NH- κ N, κ P)] als Katalysator der Hydrierung unterschiedlicher organischer Carbonylverbindungen [1a]. In Fortführung dieser Arbeiten sollen Komplexe ausgewählter Platinmetalle mit optisch aktiven *P,N*-Steuerliganden dargestellt werden, um diese zur Katalyse der stereoselektiven Reduktion prochiraler Ketone [2,3] einzusetzen. Solche Liganden lassen sich durch Modifizierung geeigneter optisch aktiver Naturstoffe erschließen, wobei die kommerziell verfügbaren β -Aminoalkohole aus der Familie der Ephedra-Basen besonders attraktive Ausgangsverbindungen darstellen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind daher (i) einige von diesen β -Aminoalkoholen abgeleitete enantiomerenreine β -Aminophosphane Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NR₂ und β -Aminophosphinite Ph₂POCH(Ph)CH(Me)NR₂ (R = H, Me); (ii) die ebenfalls enantiomerenreinen kationischen β -Aminophosphan-Komplexe [(Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NR₂)M(1,5-C₈H₁₂)⁺ (M = Rh, Ir) sowie; (iii) erste Ergebnisse orientierender Untersuchungen zur katalytischen Aktivität dieser Platinmetallverbindungen.

2. Ergebnisse und Diskussion

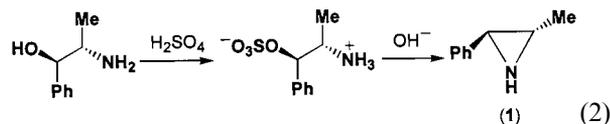
2.1. β -Aminophosphane mit Ephedrin- und Pseudoephedrin-Gerüsten

Vor Beginn unserer Arbeiten zur Synthese der im Titel genannten *P,N*-Liganden war lediglich ein solches β -Aminophosphan, (1*R,2S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NHMe, bekannt. Es wurde von Beck und Nagel in einer vierstufigen Folge aus (–)-Ephedrin [(–)-(1*R,2S*)-2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol] erhalten [4]. Schlüsselschritte dieser Sequenz sind die unter zweimaliger Konfigurationsumkehr an C-1 verlaufenden Substitutionen der Hydroxylgruppe gegen Chlorid [5] sowie von Chlorid gegen Diphenylphosphid [4] (Gl. (1)).

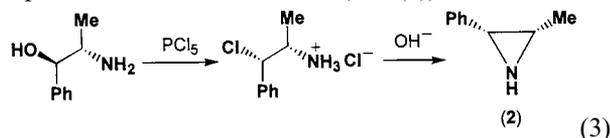


Für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen *P,N*-Liganden erwies sich die nucleophile Ringöffnung zuvor isolierter Aziridin-Zwischenverbindungen als zweckmäßig und generell anwendbar. Etablierte Synthesewege, welche den Zugang zu den benötigten enantiomerenreinen Aziridinen eröffnen, beinhalten (i) die Gabriel-Methode (OH[−]/Cl[−] Austausch mit anschließender Dehydrochlorierung) [6]; (ii) das Wenker-Verfahren (Veresterung der Alkohol-Funktion mit Schwefelsäure, gefolgt von ringschließender alkalischer Hydrolyse) [7] sowie; (iii) Redox-Zyklisierungen der Aminoalkohole mit Hilfe von Triphenylphosphan in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie Br₂ (Horner-Reagens) [8], CCl₄ (Appel-Reagens) [9] oder Azodicarbonyldiethylester (Mitsunobu-Reagens) [10]. Schließlich lassen sich elektrophile, *N*-aktivierte Aziridine, die für die nucleophile Ringöffnung besonders geeignet sind, durch spontanen Ringschluss *N,O*-sulfonierter Aminoalkohole erhalten [11].

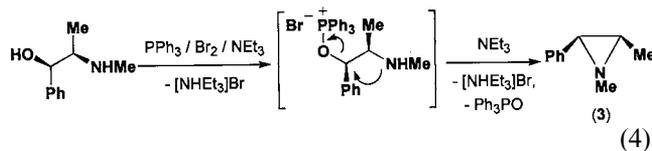
Ausgehend von (–)-Norephedrin [(–)-(1*R,2S*)-2-Amino-1-phenyl-1-propanol] erhielten wir nach der Wenker-Methode das schon früher [10c] durch eine Mitsunobu-Reaktionsfolge dargestellte (–)-*trans*-(2*S,3S*)-2-Methyl-3-phenylaziridin (**1**). Durch sorgfältige Kontrolle der Temperatur während der Veresterung und der Zyklisierung ließ sich die Reaktion so führen, dass im Gegensatz zu Literaturangaben, denen zufolge das Verfahren ein nahezu äquimolares Gemisch der *cis/trans*-isomeren Aziridine liefert [7b], das hier unerwünschte *cis*-Diastereomer in Anteilen von nur etwa 3% entstand (Gl. (2)). Es konnte durch säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts vollständig entfernt werden.



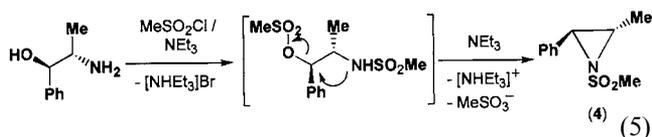
In Übereinstimmung mit der Literatur [6b] ließ sich (–)-*cis*-(2*S,3R*)-2-Methyl-3-phenylaziridin (**2**) durch Umsetzung von (–)-Norephedrin mit PCl₅ [5] zu (1*S,2S*)-1-Chlor-1-phenyl-2-propylammoniumchlorid und ringschließende Dehydrochlorierung des Substitutionsproduktes sauber isolieren (Gl. (3)).



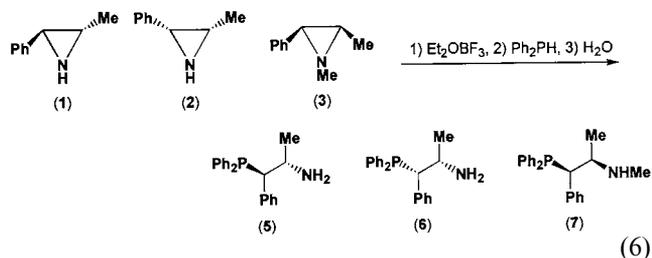
(+)-*cis*-(2*R*,3*S*)-1,2-Dimethyl-3-phenylaziridin (**3**) wurde — wie für das (–)-*cis*-(2*S*,3*R*)-Enantiomer beschrieben [8b,c] — in einer Eintopfreaktion aus (–)-Pseudoephedrin [(–)-(1*R*,2*R*)-2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol], Triphenylphosphan und Brom in Gegenwart von Triethylamin erhalten (Gl. (4)).



Die erschöpfende Methansulfonierung von (–)-Norephedrin mit zwei Äquivalenten MeSO₂Cl führte zu (1*R*,2*S*)-MeSO₂CH(Ph)CH(Me)NHSO₂Me als nicht isolierter Zwischenverbindung, die in Gegenwart der dem Reaktionsgemisch zugesetzten Hilfsbase NEt₃ unter Eliminierung von [NH₄Et₃]O₃SMe sofort zu *trans*-(2*S*,3*S*)-1-Methansulfonyl-2-methyl-3-phenylaziridin (**4**) zyklisierte (Gl. (5)).

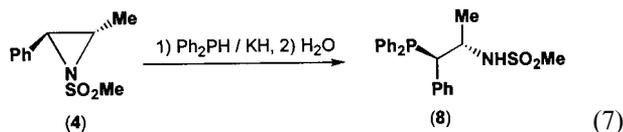


Die klassische Methode der Synthese von β-Aminoalkylphosphanen besteht nach Issleib in der Ringöffnung der entsprechenden Aziridine mit Phosphid-Nucleophilen [12]. Versuche, das Aziridin **1** auf diesem direkten Wege zu öffnen, führten aber nicht zum Erfolg. Ähnlich wie bei der bereits früher [4a] untersuchten Reaktion von Kaliumdiphenylphosphid mit (+)-*trans*-(2*S*,3*S*)-1,2-Dimethyl-3-phenylaziridin [8c] wurde auch bei der Umsetzung von **1** mit KPPh₂ nach Hydrolyse nur Diphenylphosphan neben unverändertem Aziridin isoliert. Die Öffnung der Aziridine **1–3** gelang aber nach elektrophiler Aktivierung des *N*-Atoms mit Et₂O·BF₃ [13] durch Behandlung der in situ gebildeten Aziridin–BF₃-Addukte mit Diphenylphosphan, so dass gemäß Gl. (6) die *P,N*-Chelatliganden (–)-[(1*R*,2*S*)-2-Amino-1-phenylpropyl]diphenylphosphan (**5**), (+)-[(1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenylpropyl]diphenylphosphan (**6**) und (–)-[(1*R*,2*R*)-2-Methylamino-1-phenylpropyl]diphenylphosphan (**7**) zugänglich wurden.



Die Öffnung des im Vergleich mit **1–3** elektrophileren *N*-(Methansulfonyl)aziridins (**4**) durch Kalium-

diphenylphosphid verlief angesichts der für *N*-sulfonylierte Aziridine bereits vielfältig belegten leichten Spaltbarkeit der C–N-Bindung durch C-, *N*- oder *S*-Nucleophile [14] erwartungsgemäß unproblematisch und lieferte [(1*R*,2*S*)-2-Methansulfonamido-1-phenylpropyl]diphenylphosphan (**8**) als weiteren optisch aktiven *P,N*-Liganden (Gl. (7)).



Die beschriebenen Ringöffnungsreaktionen verlaufen mit höchster Regioselektivität an dem den Phenylrest tragenden Kohlenstoffatom C-3 des Aziridinsystems und führen dort zur vollständigen Inversion der Konfiguration. Dies ergibt sich einerseits aus der Abwesenheit von Signalen in den NMR-Spektren der geöffneten Produkte **5–8**, welche auf die Bildung von Diastereomergemischen zurückzuführen wären, und folgt andererseits aus den Ergebnissen zweier Röntgenstrukturanalysen, die für das Hydrochlorid von **7** (Abb. 1) sowie für den Liganden **8** (Abb. 2) durchgeführt wurden. In beiden Fällen lässt sich die Konfiguration am P-gebundenen C-Atom eindeutig als *R* festlegen, da die Stereochemie am benachbarten *N*-gebundenen Kohlenstoffatom über die von (–)-Pseudoephedrin bzw. (–)-Norephedrin zu **7** und **8** führenden Reaktionssequenzen unverändert bleibt.

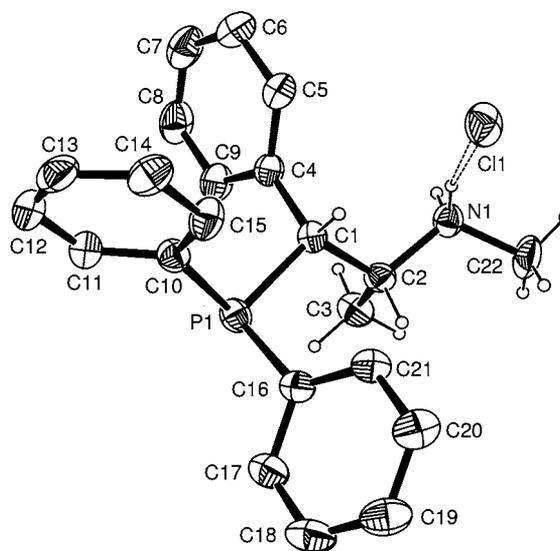


Abb. 1. Strukturmodell von [(1*R*,2*R*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂Me]Cl (7·HCl). Ausgewählte interatomare Abstände (Å), Valenz- und Torsionswinkel (°): P(1)–C(1), 1.857(4); P(1)–C(10), 1.835(4); P(1)–C(16), 1.837(4); C(1)–C(2), 1.553(5); C(1)–C(4), 1.504(4); C(2)–C(3), 1.500(5); N(1)–C(2), 1.509(5); N(1)–C(22), 1.484(5); NH···Cl(1), 2.18; C(1)–P(1)–C(10), 99.9(2); C(1)–P(1)–C(16), 103.3(2); C(10)–P(1)–C(16), 100.1(2); P(1)–C(1)–C(2), 109.8(3); P(1)–C(1)–C(4), 109.8(3); C(2)–C(1)–C(4), 116.1(3); C(1)–C(2)–C(3), 117.5(4); N(1)–C(2)–C(1), 109.3(3); N(1)–C(2)–C(3), 109.2(3); C(2)–N(1)–C(22), 114.8(4); N(1)–H···Cl(1), 162.8; C(3)–C(2)–C(1)–C(4), 57.5(5); C(22)–N(1)–C(2)–C(3), –80.4(4).

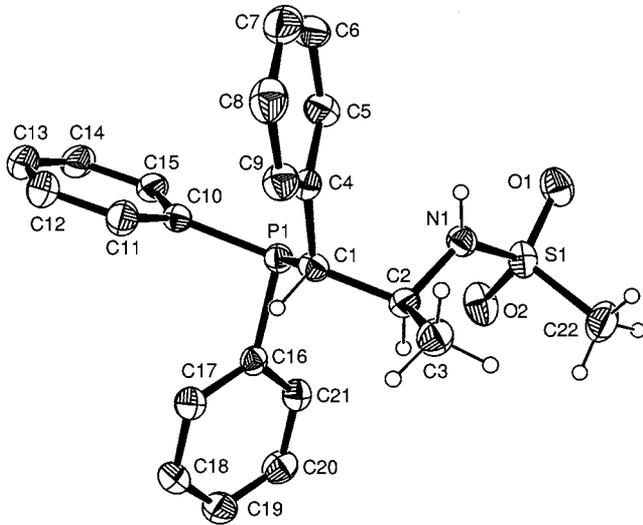
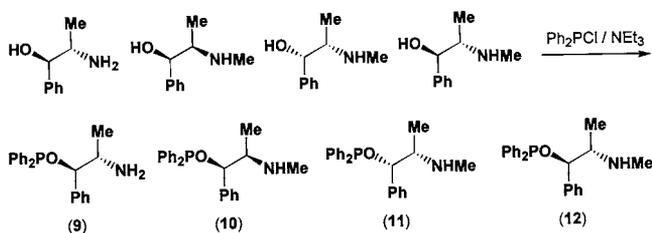


Abb. 2. Strukturmodell von $(1R,2S)$ - $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{NHSO}_2\text{Me}$ (**8**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): P(1)–C(1), 1.870(3); P(1)–C(10), 1.833(4); P(1)–C(16), 1.846(4); C(1)–C(2), 1.562(5); C(1)–C(4), 1.517(4); C(2)–C(3), 1.523(5); N(1)–C(2), 1.471(4); S(1)–N(1), 1.601(3); S(1)–O(1), 1.428(3); S(1)–O(2), 1.431(2); S(1)–C(22), 1.762(4). C(1)–P(1)–C(10), 103.9(2); C(1)–P(1)–C(16), 100.3(2); C(10)–P(1)–C(16), 99.5(2); P(1)–C(1)–C(2), 108.2(2); P(1)–C(1)–C(4), 112.9(2); C(2)–C(1)–C(4), 113.1(3); C(1)–C(2)–C(3), 111.5(3); N(1)–C(2)–C(1), 110.5(3); N(1)–C(2)–C(3), 111.4(3); S(1)–N(1)–C(2), 123.9(2); O(1)–S(1)–O(2), 119.6(2); O(1)–S(1)–N(1), 106.9(2); O(1)–S(1)–C(22), 107.9(2); O(2)–S(1)–N(1), 107.8(2); O(2)–S(1)–C(22), 106.5(2); N(1)–S(1)–C(22), 107.8(2).

2.2. β -Aminophosphinite mit Ephedrin- und Pseudoephedrin-Gerüsten

Die Veresterung der Hydroxylgruppe der β -Aminoalkohole (–)-Norephedrin, (–)- und (+)-Pseudoephedrin sowie (–)-Ephedrin mit Diphenylphosphinigsäurechlorid, Ph_2PCl , zu den entsprechend konfigurierten (2-Amino-1-phenylpropyl)-bzw. (2-Methylamino-1-phenylpropyl)diphenylphosphiniten **9–12** erwies sich als unproblematisch. Ein Schutz der Aminogruppe war nicht erforderlich, denn bei sorgfältiger Einhaltung einer 1:1-Stöchiometrie konnte die für die Synthese der sogenannten ‘ephos’-Liganden (–)- und (+)- $\text{Ph}_2\text{POCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})\text{PPh}_2$ [**15**] nutzbare Bildung einer zusätzlichen Phosphinigsäureamid-Funktion unterdrückt werden. Von den nach Gl. (8) dargestellten β -Aminophosphiniten wurde der P,N -Ligand **12** kürzlich auch von anderer Seite beschrieben [16].



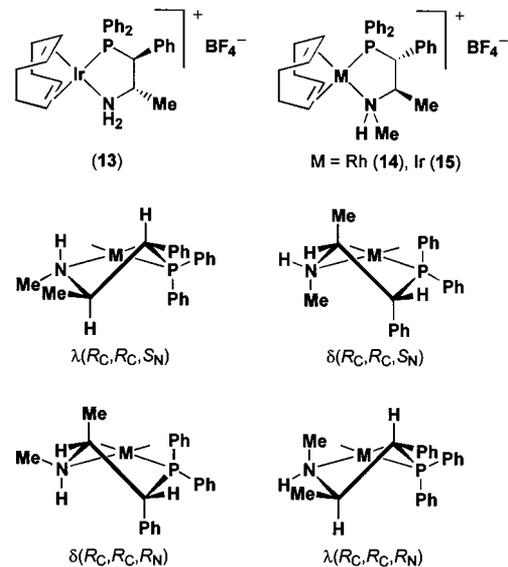
(8)

2.3. Metallkomplexe

Die Umsetzung der kationischen Bis(cyclooctadien)-Komplexe $[\text{M}(\eta^4\text{-}1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) mit äquimolaren Mengen der β -Aminophosphan-Liganden **6** und **7** in THF führte in glatter Reaktion zu den Substitutionsprodukten $[\{(1S,2S)\text{-Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{N},\kappa\text{P}\}\text{Ir}(\eta^4\text{-}1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4$ (**13**), $[\{(1R,2R)\text{-Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{NHMe-}\kappa\text{N},\kappa\text{P}\}\text{Rh}(\eta^4\text{-}1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4$ (**14**) und $[\{(1R,2R)\text{-Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{NHMe-}\kappa\text{N},\kappa\text{P}\}\text{Ir}(\eta^4\text{-}1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4$ (**15**) (Schema 1).

In Verbindung mit der definierten Stereochemie der Kohlenstoffatome in den fünfgliedrigen Chelatringen bewirken die für die gewellten Ringe möglichen chiralen λ - und δ -Konformationen, dass der Iridiumkomplex **13** in den beiden diastereomeren Formen $\lambda(S_C, S_C)$ und $\delta(S_C, S_C)$ auftreten kann. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt bei Raumtemperatur lediglich eine scharfe Singulettresonanz ($\delta = 46.4$), die beim Abkühlen der Probelösung auf -80°C zwar nicht in getrennte Signale aufspaltet, aber doch eine deutliche Linienverbreiterung erfährt ($\Delta\nu_{1/2} = 97$ Hz). Die sterischen Wechselwirkungen der einzelnen Substituenten des Ligandgerüsts scheinen hier also keine der beiden diastereomeren Konformationen zu fixieren; vielmehr wandeln sich die Ringkonformere von **13** offenbar in der für fünfgliedrige Chelatringe üblichen Weise bei Raumtemperatur rasch und in der Kälte noch mit mäßiger Geschwindigkeit ineinander um.

Für die Komplexe **14** und **15** sind wegen ihrer zusätzlichen Substitution am Stickstoffatom vier Diastereomere denkbar: $\lambda(R_C, R_C, S_N)$, $\delta(R_C, R_C, S_N)$, $\lambda(R_C, R_C, R_N)$ und $\delta(R_C, R_C, R_N)$. Die ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen mit Rhodium als



Schema 1. Dargestellte Metallkomplexe mit Skizzen der für **14** und **15** möglichen vier $\lambda/\delta(S_N/R_N)$ -diastereomeren Formen.

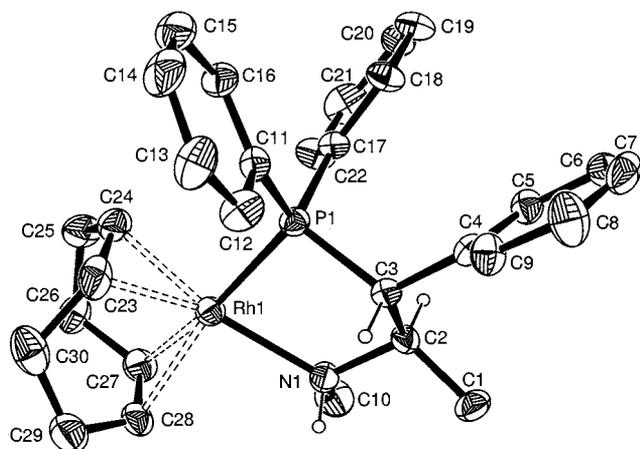


Abb. 3. Strukturmodell des Kations von $[(1R,2R)\text{-Ph}_2\text{PCH(Ph)CH(Me)NHMe-}\kappa\text{N,}\kappa\text{P}]\text{Rh}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{BF}_4$ ($\lambda(R_C, R_C, S_N)$ -Konformer (**14a**)). Ausgewählte interatomare Abstände (Å), Valenz- und Torsionswinkel ($^\circ$): Rh(1)–C(23), 2.08(1); Rh(1)–C(24), 2.12(1); Rh(1)–C(27), 2.23(1); Rh(1)–C(28), 2.23(1); Rh(1)–P(1), 2.251(1); Rh(1)–N(1), 2.160(8). P(1)–Rh(1)–N(1), 82.3(2). C(1)–C(2)–C(3)–C(4), 57(1); C(10)–N(1)–C(2)–C(1), $-76(1)$.

Zentralatom drei Dubletts ($\delta = 58.2, 53.3, 48.5$) und mit Iridium als zentralem Teilchen drei Singulett ($\delta = 45.7, 42.0, 38.1$) in einer nahezu gleichen Intensitätsverteilung von etwa 10:3:1. Diese lassen sich drei durch die gegenseitigen sterischen Wechselwirkungen der Methyl- und Phenylgruppen stereochemisch fixierten Ringkonformeren der Verbindungen zuordnen.

Aus dem Konformerengemisch des Rhodium-Derivats **14** konnte eines der Diastereomere (**14a**) kristallisiert und strukturanalytisch aufgeklärt werden (Abb. 3). Erwartungsgemäß sind die Abstände zwischen Zentralmetall und den *trans* zu N koordinierten C-Atomen des Cyclooctadien-Liganden mit 2.08(1) und 2.11(1) Å gegenüber den Rh–C-Bindungslängen *trans* zu P (jeweils 2.23(1) Å) verkürzt. Der Chelatgriffwinkel P–Rh–N ist mit 82.3(2) $^\circ$ etwas enger als in vergleichbaren Chelat-Bisphosphan-Komplexen (P–Rh–P: 84.3–86.2 $^\circ$) [1b], was wegen des geringeren Volumens des Stickstoffatoms aber gleichfalls nicht unerwartet kommt. Die in Abb. 4 schematisiert wiedergegebene Frontansicht des Kations **14a**⁺ zeigt für den gewellten Chelatring die λ -Konformation an. In dieser nimmt neben den wegen der R_C, R_C -Konfiguration der Ring-C-Atome zwangsläufig äquatorial ausgerichteten Methyl- und Phenylgruppen des Ligandgerüsts auch der N-Methylsubstituent die äquatoriale Anordnung ein. Die diese Orientierungen der Ringsubstituenten charakterisierenden Torsionswinkel Me–N–C–Me, $-76(1)^\circ$, und Me–C–C–Ph, 57(1) $^\circ$, im Komplex unterscheiden sich nur geringfügig von denen, die für das Hydrochlorid des freien Liganden **7** zu $-80.4(4)^\circ$ (Me–N–C–Me) bzw. 57.5(5) $^\circ$ (Me–C–C–Ph) bestimmt wurden. Die somit als all-*trans*-äquatorial bzw. als $\lambda(R_C, R_C, S_N)$ -

diastereomer ausgewiesene Form **a** wird wegen der sterisch günstigen äquatorialen Anordnung aller drei Ringsubstituenten den in den Isomerenmischungen der Komplexe **14** und **15** überwiegenden Diastereomeren zugeordnet. Eine Betrachtung der weiteren denkbaren Ringkonformations-/N-Konfigurationsisomere mit Hilfe von Dreiding-Molekülmodellen lässt für die $\delta(R_C, R_C, S_N)$ -Form, in der die Kohlenstoff- und Stickstoffsubstituenten eine all-*trans*-axiale Ausrichtung aufweisen, die nächstgeringere sterische Hinderung der benachbarten Atomgruppen untereinander erkennen (Schema 1). Diese Form wird daher den mit ca. 20% in den Isomerenmischungen vertretenen Diastereomeren **14b** und **15b** zugewiesen. Sowohl den $\lambda(R_C, R_C, R_N)$ - als auch den $\delta(R_C, R_C, R_N)$ -Isomeren beider Komplexe sind ausgeprägte abstoßende Wechselwirkungen zwischen den dann *cis*-ständigen Methylresten an den benachbarten Stickstoff- und Kohlenstoffatomen zu Eigen (Schema 1), so dass zwischen den relativen Stabilitäten dieser Diastereomere qualitativ nicht ohne weiteres unterschieden werden kann. Wegen der günstigeren äquatorialen Orientierung von C-Methyl und C-Phenyl bei einer λ -Konformation der Ringe wird aber den $\lambda(R_C, R_C, R_N)$ -Formen bei der Zuordnung der in untergeordneten Anteilen beobachteten Diastereomere **14c** und **15c** der Vorzug gegeben.

Der Rhodiumkomplex **14** wurde auf unabhängigem Wege auch durch Reaktion von $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})_2]$ mit zwei Äquivalenten **7** und nachfolgendem Austausch des Chlorid-Anions gegen BF_4^- gewonnen. Die Diastereomerenverteilung **14a**/**14b**/**14c** im so erhaltenen Produkt betrug etwa 6:1:1. Die Diastereomerenmischungen erweisen sich als thermisch weitgehend stabil, denn sie veränderten ihre Zusammensetzungen auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 78 $^\circ\text{C}$ in Ethanol nicht.

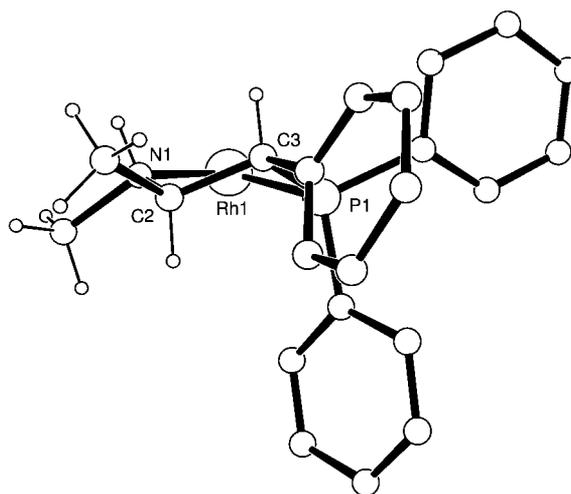


Abb. 4. Schematisierte Frontansicht des Kations $[(1R,2R)\text{-Ph}_2\text{PCH(Ph)CH(Me)NHMe-}\kappa\text{N,}\kappa\text{P}]\text{Rh}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})^+$ (**14a**⁺).

2.4. Katalytische Hydrierung von Acetophenon

Zu einer ersten Bewertung des katalytischen Potentials der vorstehend beschriebenen Metallverbindungen wurden katalytische Mengen der Komplexe **14** und **15** als zunächst noch ungetrennte Mischungen ihrer Diastereomere Hydrieransätzen von Acetophenon in Methanol zugesetzt. Bei einem Metall/Substrat-Verhältnis von 1:100, einer Reaktionstemperatur von 50°C und einem H₂-Druck von 25 bar zeigte der Rhodiumkomplex **14** keine, der Iridiumkomplex **15** eine nur mäßige Aktivität. Diese ließ sich durch Zusatz eines für solche Systeme häufig erforderlichen basischen Additivs [3e,f] aber deutlich steigern. So wurde das Acetophenon-Substrat in Gegenwart eines bezüglich des Katalysatorkomplexes fünffachen Überschusses an Triethylamin innerhalb einer (derzeit noch nicht minimierten) Reaktionsdauer von etwa 40 h quantitativ hydriert. Die optische Ausbeute an (–)-(S)-1-Phenylethanol betrug unter den genannten Bedingungen höchstens 40% und ist damit noch unbefriedigend. Wir gehen aber davon aus, dass die mit **15** und davon abgeleiteten Derivaten erreichbaren e.e.-Werte durch Einsatz diastereomerenreiner Katalysatorkomplexe mit z.B. sterisch anspruchsvollerer Substitution am Stickstoffatom noch erheblich verbessert werden können.

3. Experimenteller Teil

3.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten, N₂-gesättigten Lösemitteln durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker DPX 300 (300.1 MHz für ¹H, 75.5 MHz für ¹³C, 121.5 MHz für ³¹P); ¹H- und ¹³C-Verschiebungen relativ zu einem internen TMS-Standard; Referenzierung der ³¹P-NMR-Spektren gegen H₃PO₄ extern (Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen). Massenspektren: Jeol MS 700. Bestimmung der spezifischen Drehungen: Polarisimeter Perkin-Elmer PE 241 ($[\alpha]_D$ in 10 Grad cm² g⁻¹; *c* in g 100 ml⁻¹). Röntgenstrukturanalysen: Vierkreisdiffraktometer Nonius MACH 3.

3.2. Darstellung der Aziridine

3.2.1. (–)-trans-(2S,3S)-2-Methyl-3-phenylaziridin (**1**)

4.54 g (30.0 mmol) (–)-Norephedrin [(–)-(1R,2S)-2-Amino-1-phenyl-1-propanol] wurden in wenig Wasser gelöst und mit 6.0 ml (30.0 mmol) 5 M wässriger Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht durch Rühren bei 120°C im Vakuum entwässert. Zur Zyklisierung des als weißer Feststoff verbleibenden Schwefelsäureesters wurde

nach langsamen Zutropfen von 60 ml eisgekühlter 2 M Natronlauge 2 h auf 90°C erhitzt und das sich dabei als gelbes Öl abscheidende Produkt durch zweimaliges Ausschütteln der wässrigen Phase mit Diethylether abgetrennt. Nach Eindampfen der über Na₂SO₄ getrockneten vereinigten Extrakte wurden durch Vakuumdestillation bei 55–60°C (0.4 mbar) 3.04 g (76%) **1** als farblose Flüssigkeit erhalten. Das darin noch in geringem Anteil (ca. 3%) enthaltene *cis*-Diastereomer ließ sich durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ mit Diethylether–*n*-Pentan (1:2) entfernen. Ausb.: 2.80 g (70%). Anal. Gef.: C, 81.05; H, 8.14; N, 10.81. C₉H₁₁N (133.19) ber.: C, 81.16; H, 8.32; N, 10.52%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.58 (br, 1 H, NH), 1.21 (d, ³J(H,H) = 5.31 Hz, 3 H, CH₃), 1.96 (m, 1 H, CHMe), 2.50 (d, ³J(H,H) = 2.76 Hz, 1 H, CHPh), 7.1–7.4 (m, 5 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 19.22 (CH₃), 36.69 (CHMe), 39.98 (CHPh), 125.15, 126.49, 128.02, 140.16 (C₆H₅). $[\alpha]_D^{25} = -78.9$ (*c* = 4.9, Diethylether); Lit.: $[\alpha]_D^{21} = -61.9$ (als Substanz) [17].

3.2.2. (–)-cis-(2S,3R)-2-Methyl-3-phenylaziridin (**2**)

Darstellung — wie in [6b] beschrieben — durch Dehydrochlorierung von (1S,2S)-1-Chlor-1-phenyl-2-propylammoniumchlorid (1.73 g, 8.4 mmol) mit 5 M NaOH bei 80°C; Ausb. (nach Umkristallisieren des erhaltenen Öls aus *n*-Pentan): 0.64 g (57%). Anal. Gef.: C, 81.32; H, 8.01; N, 10.67. C₉H₁₁N (133.19) ber.: C, 81.16; H, 8.32; N, 10.52%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (d, ³J(H,H) = 5.67 Hz, 3 H, CH₃), 2.03 (br, 1 H, NH), 2.30 (m, 1 H, CHMe), 3.13 (d, ³J(H,H) = 6.57 Hz, 1 H, CHPh), 7.1–7.3 (m, 5 H, C₆H₅). $[\alpha]_D^{20} = -77.2$ (*c* = 2.45, Ethanol); Lit.: $[\alpha]_D^{25} = -74$ (*c* = 3, Ethanol) [6b].

3.2.3. (+)-cis-(2R,3S)-1,2-Dimethyl-3-phenylaziridin (**3**)

Darstellung — wie in [8b] für das (2S,3R)-Enantiomer angegeben — durch Redox-Zyklisierung von (–)-Pseudoephedrin [(–)-(1R,2R)-2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol; 8.26 g, 50.0 mmol] mit PPh₃/Br₂ in Gegenwart von Triethylamin in Acetonitril; Ausb. (nach Destillation des Rohprodukts im Ölpumpenvakuum bei 50°C): 4.19 g (57%). Anal. Gef.: C, 81.34; H, 8.37; N, 9.51. C₁₀H₁₃N (147.22) ber.: C, 81.59; H, 8.90; N, 9.51%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86 (d, ³J(H,H) = 5.67 Hz, 3 H, CCH₃), 1.61 (m, 1 H, CHMe), 2.36 (d, ³J(H,H) = 6.60 Hz, 1 H, CHPh), 2.43 (s, 3 H, NCH₃), 7.1–7.4 (m, 5 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 12.17 (CCH₃), 42.42 (NCH₃), 46.95 (CHMe), 47.09 (CHPh), 126.00, 127.30, 127.39, 137.14 (C₆H₅). $[\alpha]_D^{20} = +134.1$ (*c* = 2.58, Ethanol); Lit.: $[\alpha]_D^{23} = -132$ [8c], -134 [8b] (jeweils in Ethanol) für das (2S,3R)-Enantiomer.

3.2.4. *trans*-(2*S*,3*S*)-1-Methansulfonyl-2-methyl-3-phenylaziridin (**4**)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 3.02 g (20.0 mmol) (–)-Norephedrin und 11.15 ml (80.0 mmol) Triethylamin in 50 ml Dichlormethan wurden langsam 3.26 ml (42.0 mmol) Methansulfonsäurechlorid getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in eine Mischung aus 100 ml 2%iger wässriger Zitronensäure und 100 ml Essigsäureethylester gegeben [11]. Die wässrige Phase wurde mit Natriumchlorid gesättigt, von der organischen Phase abgetrennt und nochmals mit 100 ml des Esters extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit je 100 ml NaHCO₃- und Na₂CO₃-Lösung und Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das so gewonnene gelbe Öl wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Essigsäureethylester–Petrolether (1:4) als Laufmittel als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb.: 2.05 g (49%). Anal. Gef.: C, 57.26; H, 6.63; N, 6.71; S, 15.05. C₁₀H₁₃NO₂S (211.28) ber.: C, 56.85; H, 6.20; N, 6.63; S, 15.17%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (d, ³J(H,H) = 6.03 Hz, 3 H, CCH₃), 2.83 (dq, 1 H, CHMe), 2.98 (s, 3 H, SO₂CH₃), 2.59 (d, ³J(H,H) = 2.58 Hz, 1 H, CHPh), 7.1–7.4 (m, 5 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.08 (CCH₃), 42.62 (SO₂CH₃), 48.96 (CHMe), 49.09 (CHPh), 126.24, 128.34, 128.69, 135.56 (C₆H₅).

3.3. Darstellung der β-Aminophosphane

3.3.1. (–)-[(1*R*,2*S*)-2-Amino-1-phenylpropyl]-diphenylphosphan (**5**)

Zu einer Lösung von 0.49 g (3.7 mmol) **1** und 0.72 ml (4.1 mmol) Diphenylphosphan in Chloroform wurden bei Raumtemperatur tropfenweise 0.47 ml (3.7 mmol) Bortrifluorid–Etherat gegeben. Danach wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von entgastem Wasser wurde die organische Phase bei pH 8 (NaHCO₃) abgetrennt, mit 5% Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Zur Entfernung überschüssigen Diphenylphosphans wurde mit Diethylether–Ethanol (5:1) digeriert. Stehen lassen des Rückstands bei –18°C ergab **5** als weißen Feststoff. Ausb.: 1.01 g (86%). MS (FD; CH₂Cl₂, 35 mA, 2 kV): *m/z* = 319 [M]⁺. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (d, ³J(H,H) = 6.39 Hz, 3 H, CH₃), 1.65 (br, 2 H, NH₂), 3.09 (m, 1 H, CHMe), 3.45 (dd, ³J(H,H) = 6.21, ²J(P,H) = 4.41 Hz, 1 H, CHPh), 7.1–7.6 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 23.11 (d, ³J(PC) = 5.09 Hz, CH₃), 47.73 (d, ²J(P,C) = 17.44 Hz, CHMe), 52.95 (d, ¹J(P,C) = 11.63 Hz, CHPh), 126.31–137.61 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –8.64. [α]_D²⁵ = –161.4 (c = 13.8, CHCl₃).

3.3.2. (+)-[(1*S*,2*S*)-2-Amino-1-phenylpropyl]-diphenylphosphan (**6**)

Die Darstellung erfolgte analog zu **5** aus 2.00 g (15.0 mmol) **2** und 2.6 ml (15.0 mmol) Ph₂PH nach Aktivierung des Aziridins mit 1.9 ml (15.0 mmol) Et₂O·BF₃. Ausb.: 3.59 g (75%) als weißes Pulver. Anal. Gef.: C, 79.09; H, 7.03; N, 4.28. C₂₁H₂₂NP (319.39) ber.: C, 78.97; H, 6.94; N, 4.39%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (d, ³J(H,H) = 6.42 Hz, 3 H, CH₃), 1.65 (br, 2 H, NH₂), 3.09 (m, 1H, CHMe), 3.45 (dd, ³J(H,H) = 6.42, ²J(P,H) = 4.13 Hz, 1 H, CHPh), 7.1–7.6 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 19.81 (d, ³J(P,C) = 9.69 Hz, CH₃), 48.58 (d, ²J(P,C) = 19.37 Hz, CHMe), 52.35 (d, ¹J(P,C) = 14.53 Hz, CHPh), 126.64–137.13 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –8.64. [α]_D²⁹ + 46.4 (c = 2.8, CHCl₃).

3.3.3. (–)-[(1*R*,2*R*)-2-Methylamino-1-phenylpropyl]-diphenylphosphan (**7**)

Darstellung und Aufarbeitung erfolgten wie bei **5** und **6**. Aus 2.94 g (20.0 mmol) **3**, 4.0 ml (23.0 mmol) Ph₂PH und 2.52 ml (23.0 mmol) Et₂O·BF₃ in CHCl₃ entstand **7** als leicht gelb gefärbtes Harz. Ausb.: 5.47 g (82%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 (d, ³J(H,H) = 6.60 Hz, 3 H, CCH₃), 1.86 (br, 1H, NH), 2.59 (m, 1 H, CHMe), 2.19 (s, 3 H, NCH₃), 3.85 (dd, ³J(H,H) = 5.67, ²J(P,H) = 0.93 Hz, 1 H, CHPh), 7.1–7.6 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 16.72 (d, ³J(P,C) = 9.44 Hz, CCH₃), 33.15 (s, NCH₃), 47.93 (d, ²J(P,C) = 13.53 Hz, CHMe), 55.66 (d, ¹J(P,C) = 17.44 Hz, CHPh), 126.36–137.29 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –8.74. [α]_D²⁸ = –67.5 (c = 5.6, THF). Für die elementaranalytische Charakterisierung wurde ein kleiner Teil der Verbindung in THF gelöst und mit der exakt äquimolaren Menge an 1 M wässriger HCl versetzt. Beim Schütteln der Mischung entstand ein feiner weißer Niederschlag des Hydrochlorids, der abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Anal. Gef.: C, 71.65; H, 7.65; N, 3.58. C₂₂H₂₅ClNP (369.85) ber.: C, 71.44; H, 6.81; N, 3.79%.

3.3.4. [(1*R*,2*S*)-2-Methansulfonamido-1-phenylpropyl]-diphenylphosphan (**8**)

Zu 0.98 ml (5.6 mmol) Diphenylphosphan in 40 ml THF wurden 226 mg (5.6 mmol) Kaliumhydrid gegeben, wobei sich die zuvor farblose Lösung gelb und schließlich dunkelrot färbte. Die so hergestellte Lösung von Kalium-diphenylphosphid wurde unter sofortiger Entfärbung zu einer THF-Lösung (50 ml) von 1.19 g (5.6 mmol) **4** gegeben. Nach Rühren über Nacht und Zugabe von 70 ml entgastem Wasser wurde das THF im Vakuum abgezogen, wobei sich ein gelblicher Niederschlag bildete. Dieser wurde in Dichlormethan aufgenommen, von der wässrigen Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum entstand ein fahlgelber

Feststoff, der in wenig Dichlormethan gelöst und vorsichtig mit *n*-Hexan überschichtet wurde. Über Nacht schied sich **8** in Form farbloser Kristalle ab. Ausb.: 1.92 g (86%). Anal. Gef.: C, 66.57; H, 6.23; N, 3.43; S, 7.98. C₂₂H₂₄NO₂PS (397.45) ber.: C, 66.48; H, 6.09; N, 3.52; S, 8.07%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (d, ³J(H,H) = 6.57 Hz, 3 H, CCH₃), 2.78 (s, 3 H, SO₂CH₃), 3.56 (dd, ³J(H,H) = 5.67, ²J(P,H) = 2.01 Hz, 1 H, CHPh), 3.76 (m, 1 H, CHMe), 7.1–7.6 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 23.13 (d, ³J(P,C) = 5.09 Hz, CCH₃), 41.93 (d, ⁵J(P,C) = 3.64 Hz, SO₂CH₃), 51.00 (d, ²J(P,C) = 10.90 Hz, CHMe), 51.21 (d, ¹J(P,C) = 5.09 Hz, CHPh), 127.21–137.46 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –10.78.

3.4. Darstellung der β-Aminophosphinite

10.0 mmol des erforderlichen β-Aminoalkohols wurden in 60 ml THF gelöst und in Gegenwart der äquimolaren Menge an Triethylamin (1.4 ml) bei 0°C tropfenweise mit 1.8 ml (10.0 mmol) Ph₂PCL versetzt, wobei sofort ein Niederschlag von Triethylammoniumchlorid entstand. Nach Rühren über Nacht wurde filtriert und vom Filtrat das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Durch Umfällen der Rückstände aus Toluol wurden die β-Aminophosphinite als weiße Harze erhalten.

3.4.1. (+)-[(1*R*,2*S*)-2-Amino-1-phenylpropyl]-diphenylphosphinit (**9**)

β-Aminoalkohol: 1.51 g (–)-Norephedrin [(–)-(1*R*,2*S*)-2-Amino-1-phenyl-1-propanol]. Ausb.: 3.12 g (93%). MS (FD; THF, 35 mA, 2 kV): *m/z* = 335 [M]⁺. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (d, ³J(H,H) = 6.39 Hz, 3 H, CH₃), 3.33 (br, 2 H, NH₂), 3.38 (m, 1 H, CHMe), 4.80 (dd, ³J(P,H) = 9.41, ³J(H,H) = 5.21 Hz, 1 H, CHPh), 7.1–7.8 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 18.76 (s, CH₃), 52.42 (d, ³J(P,C) = 5.81 Hz, CHMe), 87.14 (d, ²J(P,C) = 18.17 Hz, CHPh), 127.61–142.09 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 112.71. [α]_D²⁵ + 4.2 (c = 19.9, THF).

3.4.2. (–)-[(1*R*,2*R*)-2-Methylamino-1-phenylpropyl]-diphenylphosphinit (**10**)

β-Aminoalkohol: 1.65 g (–)-Pseudoephedrin [(–)-(1*R*,2*R*)-2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol]. Ausb.: 3.10 g (89%). MS (FD; THF, 35 mA, 2 kV): *m/z* = 349 [M]⁺. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92 (d, ³J(H,H) = 6.57 Hz, 3 H, CCH₃), 2.4 (br, 1 H, NH), 2.42 (s, 3 H, NCH₃), 3.13 ('qui', 1 H, CHMe), 4.81 (vt, *N* = 16.62 Hz, 1 H, CHPh), 7.2–7.8 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 15.15 (s, CCH₃), 33.16 (s, NCH₃), 60.12 (d, ³J(P,C) = 5.81 Hz, CHMe), 86.26 (d, ²J(P,C) = 18.89 Hz, CHPh), 126.97–142.10 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 112.68. [α]_D²⁵ – 7.9 (c = 20.9, Benzol).

3.4.3. (+)-[(1*S*,2*S*)-2-Methylamino-1-phenylpropyl]-diphenylphosphinit (**11**)

β-Aminoalkohol: 1.65 g (+)-Pseudoephedrin [(+)-(1*S*,2*S*)-2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol]. Ausb.: 3.10 g (89%). MS (FD; THF, 35 mA, 2 kV): *m/z* = 349 [M]⁺. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (d, ³J(H,H) = 6.57 Hz, 3 H, CCH₃), 2.42 (s, 3 H, NCH₃), 3.0 (br, 1 H, NH), 3.12 ('qui', 1 H, CHMe), 4.81 (vt, *N* = 16.62 Hz, 1 H, CHPh), 7.2–7.8 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 15.13 (s, CCH₃), 33.13 (s, NCH₃), 60.08 (d, ³J(P,C) = 5.83 Hz, CHMe), 86.18 (d, ²J(P,C) = 18.88 Hz, CHPh), 126.85–142.05 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 112.67. [α]_D²⁸ + 7.8 (c = 9.7, Benzol).

3.4.4. (–)-[(1*R*,2*S*)-2-Methylamino-1-phenylpropyl]-diphenylphosphinit (**12**)

β-Aminoalkohol: 1.65 g (–)-Ephedrin [(–)-(1*R*,2*S*)-2-Methylamino-1-phenyl-1-propanol]. Ausb.: 3.23 g (92%). MS (FD; THF, 35 mA, 2 kV): *m/z* = 349 [M]⁺. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.91 (d, ³J(H,H) = 6.39 Hz, 3 H, CCH₃), 1.18 (br, 1 H, NH), 2.13 (s, 3 H, NCH₃), 2.73 (dq, 1 H, CHMe), 4.81 (dd, ³J(P,H) = 9.51, ³J(H,H) = 4.45 Hz, 1 H, CHPh), 7.2–7.8 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 15.16 (s, CCH₃), 33.70 (s, NCH₃), 60.71 (d, ³J(P,C) = 5.81 Hz, CHMe), 83.94 (d, ²J(P,C) = 18.89 Hz, CHPh), 126.98–142.19 (C₆H₅). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 112.63. [α]_D²⁵ – 7.4 (c = 2.6, Toluol). Lit.: [α]_D²⁰ – 5.9 (c = 3.9, Toluol) [16a].

3.5. Darstellung der Komplexe

3.5.1. [(1*S*,2*S*)-Ph₂PCH(Ph)CH(Me)NH₂-κN,κP}-Ir(η⁴-1,5-C₈H₁₂)]BF₄ (**13**)

In eine Suspension von 262 mg (0.53 mmol) [Ir(η⁴-1,5-C₈H₁₂)₂]BF₄ [18] in 5 ml THF wurde eine Lösung von 169 mg (0.53 mmol) des β-Aminophosphans **6** in 5 ml THF getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Vakuum bis auf ein geringes Restvolumen abgezogen. Auf Zugabe von je 5 ml Diethylether und *n*-Pentan fiel das Produkt als rotbrauner Niederschlag aus, der mit Diethylether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet wurde. Ausb.: 320 mg (85%). Anal. Gef.: C, 48.61; H, 5.14; N, 1.59. C₂₉H₃₄BF₄IrNP (706.59) ber.: C, 49.30; H, 4.85; N, 1.98%. ¹H-NMR (Aceton-*d*₆): δ = 1.21 (d, ³J(H,H) = 6.03 Hz, 3 H, CH₃), 1.7–2.8 (m, 8 H, CH₂), 3.49 (m, 1 H, CHMe), 3.66 (br, 1 H, NH₂), 4.06 (dd, ³J(H,H) = 6.60, ²J(P,H) = 12.63 Hz, 1 H, CHPh), 5.05, 5.23 (je m, je 2 H, je C₈H₁₂-CH), 5.86 (br, 1 H, NH₂), 6.9–7.7 (m, 15 H, C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (Aceton-*d*₆): δ = 22.52 (d, ³J(P,C) = 13.80 Hz, CH₃), 28.82–35.80 (CH₂; teilweise verdeckt von CHD₂), 54.65 (d, *J*(P,C) = 25.43 Hz), 58.73 (d, *J*(P,C) = 9.45 Hz) (CHMe und CHPh), 62.91, 66.27 (je s, je C₈H₁₂-CH

trans N), 94.80 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 11.63$ Hz), 95.93 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.35$ Hz) (je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans P}$), 127.82–139.39 (C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 46.44$. $[\alpha]_D^{25} = -36.9$ ($c = 2.9$, Methanol).

3.5.2. $[(1R,2R)\text{-Ph}_2\text{PCH(Ph)CH(Me)NHMe-}\kappa\text{N},\kappa\text{P}]\text{-Ir}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{BF}_4$ (**14**)

Variante I: Die Darstellung erfolgte analog zu **13** aus 181 mg (0.45 mmol) $[\text{Rh}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})_2]\text{BF}_4$ [18] in 5 ml THF und 2.64 ml einer 0.17 M THF-Lösung (0.45 mmol) des Liganden **7**. Der gelborange Komplex wurde als Gemisch dreier Diastereomere mit den Ringkonformationen/Atomkonfigurationen $\lambda(\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{C},\text{S}_\text{N})$ (**14a**, 73%), $\delta(\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{C},\text{S}_\text{N})$ (**14b**, 20%) und $\lambda(\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{N})$ (**14c**, 7%) erhalten. Ausb.: 240 mg (84%).

Variante II: Zu einer Lösung von 55 mg (0.11 mmol) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})_2]$ [19] in 5 ml THF wurden 1.4 ml einer 0.17 M THF-Lösung (0.24 mmol) von **7** getropft. Nach Rühren über Nacht, Zugabe von 43 mg (0.22 mmol) AgBF_4 , Abfiltrieren des ausgefallenen Silberchlorids und Eindampfen des Filtrats wurden 95 mg (68%) des Komplexes als gelboranges Pulver erhalten. Zusammensetzung des Diastereomergemischs: **14a**, 72; **14b**, 16; **14c**, 12%.

Anal. Gef.: C, 56.47; H, 6.07; N, 1.74. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{NPRh}$ (631.29) ber.: C, 57.08; H, 5.75; N, 2.22%. **14a**: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 1.36$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.60$ Hz, 3 H, CCH_3), 1.9–2.9 (m, 8 H, CH_2), 2.93 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.85$ Hz, 3 H, NCH_3), 3.22 (m, 1 H, CHMe), 4.36 (br, 1 H, NH), 4.44 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.85$, $^2J(\text{P},\text{H}) = 13.17$ Hz, 1 H, CHPh), 4.77, 5.68 (je m, je 2 H, je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH}$), 7.1–7.8 (m, 15 H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 17.47$ (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 15.25$ Hz, CCH_3), 27.6–35.8 (CH_2 , teilweise verdeckt von CHD_2), 38.50 (s, NCH_3), 54.38 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 18.89$ Hz), 63.03 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10.17$ Hz) (CHMe und CHPh), 74.61 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 16.63$ Hz), 79.00 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 13.08$ Hz) (je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans N}$), 107.17 (dd, $J = 8.72$, 5.81 Hz), 110.18 (dd, $J = 10.54$, 6.90 Hz) (je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans P}$), 126.6–138.8 (C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 58.20$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 152.2$ Hz). **14b**: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 1.31$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.60$ Hz, 3 H, CCH_3), 1.9–2.9 (m, 8 H, CH_2 , überlagert von **14a**), 3.07 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.57$ Hz, 3 H, NCH_3), 4.00 (m, 1 H, CHMe), 4.25 (br, 1 H, NH), 4.65 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.13$, $^2J(\text{P},\text{H}) = 13.17$ Hz, 1 H, CHPh), 5.35, 6.18 (je m, je 2 H, je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH}$), 7.1–7.8 (m, 15 H, C_6H_5 , verdeckt von **14a**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 16.90$ (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 14.59$ Hz, CCH_3), 27.8–32.8 (CH_2 , weitgehend verdeckt von CHD_2 und **14a**), 39.62 (s, NCH_3), 47.54 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 18.96$ Hz), 60.85 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.40$ Hz) (CHMe und CHPh), 74.44 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 11.68$ Hz), 82.33 (d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 12.40$ Hz) (je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans N}$), 104.31 (dd, $J = 10.89$, 7.27 Hz), 109.14 (dd, $J = 7.99$, 7.27 Hz) (je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans P}$), 120.5–136.8 (C_6H_5 , weitgehend überlagert von **14a**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 53.35$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 160.9$ Hz). **14c**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 48.49$ (d, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 157.2$ Hz).

3.5.3. $[(1R,2R)\text{-Ph}_2\text{PCH(Ph)CH(Me)NHMe-}\kappa\text{N},\kappa\text{P}]\text{-Ir}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})\text{BF}_4$ (**15**)

Der rotbraune Komplex wurde, wie für **13** beschrieben, aus 708 mg (1.43 mmol) $[\text{Ir}(\eta^4\text{-1,5-C}_8\text{H}_{12})_2]\text{BF}_4$ und 502 mg (1.51 mmol) **7** in 30 ml THF mit ähnlicher Diastereomerenverteilung wie **14** erhalten: $\lambda(\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{C},\text{S}_\text{N})$ (**15a**, 76%), $\delta(\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{C},\text{S}_\text{N})$ (**15b**, 17%) und $\lambda(\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{C},\text{R}_\text{N})$ (**15c**, 7%). Ausb.: 790 mg (72%). Anal. Gef.: C, 50.34; H, 5.48; N, 2.21. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{IrNP}$ (760.62) ber.: C, 50.00; H, 5.04; N, 1.94%. **15a**: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 1.16$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.42$ Hz, 3 H, CCH_3), 1.4–2.4 (m, 8 H, CH_2), 2.87 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.76$ Hz, 3 H, NCH_3), 3.12 (m, 1 H, CHMe), 3.22 (br, 1 H, NH), 4.10 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.76$, $^2J(\text{P},\text{H}) = 12.15$ Hz, 1 H, CHPh), 5.03, 5.19 (je m, je 2 H, je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH}$), 6.8–7.6 (m, 15 H, C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 15.08$ (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 14.53$ Hz, CCH_3), 25.4–34.4 (CH_2 , teilweise verdeckt von CHD_2), 36.94 (s, NCH_3), 51.99 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 24.70$ Hz), 63.23 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 8.72$ Hz) (CHMe und CHPh), 67.14, 69.01 (je s, je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans N}$), 93.84 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.17$ Hz), 95.94 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.35$ Hz) (je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans P}$), 123.9–136.4 (C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 45.70$. **15b**: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 1.11$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.39$ Hz, 3 H, CCH_3), 1.4–2.4 (m, 8 H, CH_2 , überlagert von **15a**), 2.72 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.39$ Hz, 3 H, NCH_3), 3.36 (m, 1 H, CHMe), 3.59 (br, 1 H, NH), 4.37 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.76$, $^2J(\text{P},\text{H}) = 12.78$ Hz, 1 H, CHPh), 5.65, 5.97 (je m, je 2 H, je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH}$), 6.8–7.6 (m, 15 H, C_6H_5 , verdeckt von **15a**). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 14.31$ (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 14.53$ Hz, CCH_3), 23.1–30.0 (CH_2 , weitgehend verdeckt von CHD_2 und **15a**), 31.29 (s, NCH_3), 54.50 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 24.70$ Hz), 60.66 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10.89$ Hz) (CHMe und CHPh), 64.00, 65.97 (je s, je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans N}$), 89.46 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.80$ Hz), 95.49 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 10.17$ Hz) (je $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{-CH trans P}$), 118.6–133.4 (C_6H_5 , weitgehend überlagert von **15a**). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 41.99$. **15c**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6): $\delta = 38.07$.

3.6. Strukturanalytische Arbeiten

Züchtung der Einkristalle aus Ethanol ($7\cdot\text{HCl}$), Dichlormethan-*n*-Hexan (**8**) bzw. Dichlormethan-*n*-Pentan (**14a**). Kristallographische Messungen und Sammlung der Reflexintensitäten bei $20 \pm 2^\circ\text{C}$ unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Absorptionskorrektur (DIFABS [20]), Lösung (SIR-97 [21]), Verfeinerung (SHELXL-97 [22]) und Darstellung (ORTEP-3 [23]) der Strukturen mit Hilfe der in das WINGX-PAKET [24] implementierten Programme. $7\cdot\text{HCl}$: $M_r = 369.85$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ClNP}$); Kristallgröße ca. $0.50 \times$

0.48 × 0.10 mm; orthorhombisch $P2_12_12_1$; $a = 8.9313(15)$, $b = 9.6488(9)$, $c = 24.871(2)$ Å, $V = 2143.3(5)$ Å³; $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.146$ g cm⁻³; $\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha) = 0.257$ mm⁻¹. ω - 2θ -Abtastung ($5.3^\circ \leq 2\theta \leq 50.5^\circ$; $0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 19$ und Friedel-Paare); 3878 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0281$). Gütefaktoren: $wR_2 = 0.1249$ für alle Daten, $R_1 = 0.0521$ für 2383 Reflexe mit $|I| > 2\sigma(I)$ (228 Parameter); $x = -0.01(12)$ [25]. **8**: $M_r = 397.45$ (C₂₂H₂₄NO₂PS); Kristallgröße ca. 0.33 × 0.28 × 0.05 mm; orthorhombisch $P2_12_12_1$; $a = 9.006(2)$, $b = 9.5525(8)$, $c = 23.884(2)$ Å, $V = 2054.7(5)$ Å³; $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.285$ g cm⁻³; $\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha) = 0.252$ mm⁻¹. ω - 2θ -Abtastung ($5.4 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$; $0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 28$ und Friedel-Paare); 3614 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0242$). Gütefaktoren: $wR_2 = 0.0965$ für alle Daten, $R_1 = 0.0425$ für 2820 Reflexe mit $|I| > 2\sigma(I)$ (246 Parameter); $x = -0.05(12)$. **14a**: $M_r = 631.29$ (C₃₀H₃₆BF₄NPRh); Kristallgröße ca. 0.33 × 0.30 × 0.30 mm; tetragonal $P4_3$; $a = 10.0336(5)$, $c = 34.493(2)$ Å, $V = 3472.5(3)$ Å³; $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.208$ g cm⁻³; $\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha) = 0.576$ mm⁻¹. ω -Abtastung ($5.4 \leq 2\theta \leq 50.4^\circ$; $-12 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 41$ und Friedel-Paare); 6203 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0613$). Gütefaktoren: $wR_2 = 0.1963$ für alle Daten, $R_1 = 0.0695$ für 4113 Reflexe mit $|I| > 2\sigma(I)$ (373 Parameter); $x = 0.06(6)$.

3.7. Katalytische Hydrierung von Acetophenon

Die Hydrierungen wurden in einem 5 ml-Glaseinsatz eines Stahlautoklaven bei 50°C unter einem H₂-Druck von 25 bar durchgeführt. Für die Hydrierreaktionen wurde der Katalysatorkomplex **15** bei einem Iridium/Substrat-Verhältnis von 1:100 in Stoffmengen zwischen 14 und 30 µmol neben dem erforderlichen Überschuss an Acetophenon unter Argon in 2.5 ml Methanol vorgelegt. Nach Zugabe der Hilfsbase Triethylamin (2 oder 5 Äquivalente) wurde vor Beginn der eigentlichen Hydrierung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Schutzgas verdrängt und ca. 40 h bei 50°C unter 25 bar H₂ hydriert. Nach erfolgter Hydrierung wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit *n*-Pentan digeriert, wobei sich der Katalysator als dunkelrotes Öl abschied. Die überstehende Lösung wurde auf einer Kieselgel-Säule mit Diethylether chromatographiert. An dem nach Eindampfen des Eluats verbleibenden Rückstand wurde die erreichte Ausbeute ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die erzielten optischen Induktionen wurden polarimetrisch an Lösungen des Hydrierprodukts in Dichlormethan bei der Natrium-D-Linie gemessen und beziehen sich auf die in der Literatur [26] für die reinen Enantiomere von 1-Phenylethanol angegebene und hier reproduzierte spezifische Drehung $[\alpha]_D = \pm 48.6$ ($c = 1-3$, CH₂Cl₂). Ergebnisse: (a) 22.2 µmol **15**, 44.4 µmol

NEt₃, 39 h; 92% CH₃CH(Ph)OH, 34% e.e. (S). (b) 29.1 µmol **15**, 145.5 µmol NEt₃, 39 h; >99% CH₃CH(Ph)OH, 39% e.e. (S). (c) 31.9 µmol **15**, 159.5 µmol NEt₃, 66 h; >99% CH₃CH(Ph)OH, 40% e.e. (S).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind unter den Hinterlegungsnummern CCDC 142850 (**7·HCl**), CCDC 142849 (**8**) und CCDC 142851 (**14a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre archiviert und können von dort angefordert werden über: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1 EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk oder http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Anerkennung

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Firma Degussa (Hanau) danken wir für großzügige Spenden an Edelmetallchemikalien.

Literatur

- [1] (a) L. Dahlenburg, K. Herbst, A. Zahl, J. Organomet. Chem., 616 (2000) 19. (b) L. Dahlenburg, V. Kurth, J. Organomet. Chem. 585 (1999) 315.
- [2] Zusammenfassende Darstellungen: (a) H. Brunner, Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl), vol. E 21 d, in: G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann (Eds.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995, pp. 3945. (b) R. Noyori, S. Hashiguchi, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 97. (c) V. Fehring, R. Selke, Angew. Chem. 110 (1998) 1927; Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 1827.
- [3] Repräsentative Beispiele: (a) X. Zhang, T. Taketomi, T. Yoshizumi, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, K. Mashima, H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 3318. (b) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 2675. (c) S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumara, T. Ikariya, R. Noyori, Angew. Chem. 109 (1997) 300; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 288. (d) U. Nagel, C. Roller, Z. Naturforsch. Teil B 53 (1998) 267. (e) Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, Angew. Chem. 110 (1998) 1203; Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 1100. (f) H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A.F. England, T. Ikariya, R. Noyori, Angew. Chem. 110 (1998) 1792; Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 1703. (g) T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Doucet, T. Pham, M. Kozawa, K. Murata, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 13529. (h) T. Ireland, G. Grossheimann, C. Wieser-Jeunesse, P. Knochel, Angew. Chem. 111 (1999) 3397; Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 3212. (i) D.G.I. Petra, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Goubitz, A.M. van Loon, J.G. de Vries, H.E. Schoemaker, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 2335. (j) A. Marinetti, J.-P. Genêt, S. Jus, D. Blanc, V. Ratovelomanana-Vidal, Chem. Eur. J. 5 (1999) 1160. (k) Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, Organometallics 18 (1999) 2291.
- [4] (a) W. Beck, U. Nagel, Z. Anorg. Allg. Chem. 458 (1979) 22. (b) U. Nagel, H. Menzel, P.W. Lednor, W. Beck, A. Guyot, M. Bartholin, Z. Naturforsch. Teil B 36 (1981) 578.
- [5] H. Emde, Helv. Chim. Acta 12 (1929) 365.

- [6] (a) S. Gabriel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21 (1888) 1049. (b) A. Galindo, L.F. Orea, D. Gnecco, R.G. Enriquez, R.A. Toscano, W.F. Reynolds, Tetrahedron: Asymmetry 8 (1997) 2877.
- [7] (a) H. Wenker, J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 2328. (b) S.J. Brois, J. Org. Chem. 27 (1962) 3532.
- [8] (a) L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, Liebigs Ann. 626 (1959) 26. (b) I. Okada, K. Ichimura, R. Sudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43 (1970) 1185. (c) W. Danzer, R. Höfer, H. Menzel, B. Olgemüller, W. Beck, Z. Naturforsch. Teil B 39 (1984) 167.
- [9] R. Appel, R. Kleinstück, Chem Ber. 107 (1974) 5.
- [10] (a) O. Mitsunobu, Synthesis (1981) 1. (b) J.R. Pfister, Synthesis (1984) 969. (c) M.A. Poelert, R.P. Hof, N.C.M.W. Peper, R.M. Kellog, Heterocycles 37 (1994) 461.
- [11] M.B. Berry, D. Craig, Synlett (1992) 41.
- [12] K. Issleib, D. Haferburg, Z. Naturforsch. Teil B 20 (1965) 916.
- [13] O. Ploux, M. Caruso, G. Chassaing, A. Marquet, J. Org. Chem. 53 (1988) 3154.
- [14] (a) H. Stamm, P. Assithianakis, B. Buchholz, R. Weiss, Tetrahedron Lett. 23 (1982) 5021. (b) A. Onistschenko, B. Bucholz, H. Stamm, Chem. Ber. 119 (1986) 2678. (c) J. Baldwin, N. Robinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1987) 153. (d) A. Duréault, I. Tranchepain, C. Greck, J.-C. Depezay, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 3341.
- [15] M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer, Nouv. J. Chim. 7 (1983) 593.
- [16] (a) V.F. Kuznetsov, G.A. Facey, G.P.A. Yap, H. Alper, Organometallics 18 (1999) 4706. (b) J.-J. Brunet, R. Chauvin, J. Chiffre, B. Donnadieu, S. Huguet, P. Leglaye, E. Mothes, Inorg. Chim. Acta 291 (1999) 300.
- [17] M. Tomie, H. Sugimoto, N. Yoneda, Chem. Pharm. Bull. 24 (1976) 1033.
- [18] (a) R.R. Schrock, J.A. Osborn, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3089. (b) T.G. Schenck, J.M. Downes, C.R.C. Milne, P.B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, Inorg. Chem. 24 (1985) 2334. (c) M.J. Burk, J.E. Feaster, W.A. Nugent, R.L. Harlow, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 10125.
- [19] G. Giordano, R.H. Crabtree, Inorg. Synth. 19 (1979) 218.
- [20] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr. Sect. A 39 (1983) 158.
- [21] A. Altomare, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, SIR-97. A Package for Crystal Structure Solution by Direct Methods and Refinement, Bari, Perugia, Roma, 1997.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data (Release 97-2), Universität Göttingen, Germany, 1993.
- [23] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows (Version 1.06), University of Glasgow (1997); J. Appl. Crystallogr. 30 (1997) 565.
- [24] L.J. Farrugia, WINGX (Version 1.62). An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data, University of Glasgow (1999); J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 837.
- [25] H.D. Flack, Acta Crystallogr. Sect. A 39 (1983) 876.
- [26] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 3426.