

Spinsystems. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** ist als Superposition des X-Teils eines ABX- und des Y-Teils eines ABY-Spinsystems aufzufassen (Tabelle 1).

Die Umsetzung von **2** mit Methylmagnesiumchlorid in Diethylether führt zum permethylierten Derivat **4**, das rein isoliert ($K_p = 42^\circ\text{C}/0.04\text{ mbar}$) und durch Elementaranalyse sowie spektroskopisch charakterisiert werden konnte^[6]. Auch das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** entspricht dem Typ AB_2 (Tabelle 1). Die Skelettkonstitution $\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{C}-\text{P}$ wird durch die Feinstruktur des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums für die CH_2 -Gruppen bestätigt (X-Teil eines ABCX-Spinsystems).

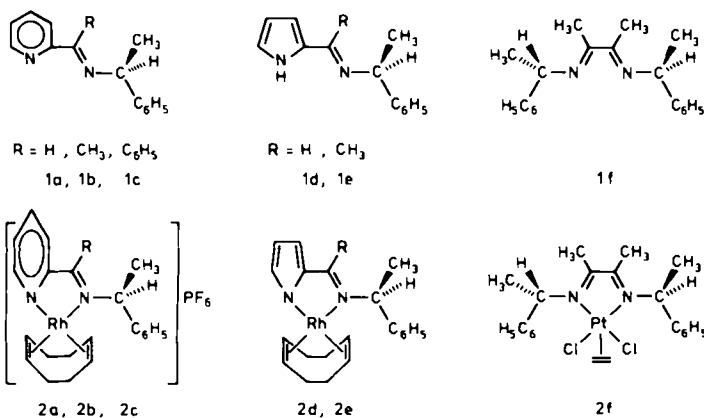
Eingegangen am 6. Oktober 1981 [Z 94b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 817–826

- [1] O. Stelzer, *Top. Phosphorus Chem.* 9 (1977) 1; L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. I, S. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.
[2] R. Appel, K. Geisler, H. F. Schöler, *Chem. Ber.* 112 (1979) 648.
[3] Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 775; 51 (1981) 484.
[6] Diese Verbindung wurde kürzlich auf anderem Wege hergestellt: H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982), im Druck; vgl. auch *Angew. Chem.* 94 (1982) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 312.

Asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Rhodium-Komplexen optisch aktiver Schiff-Basen**

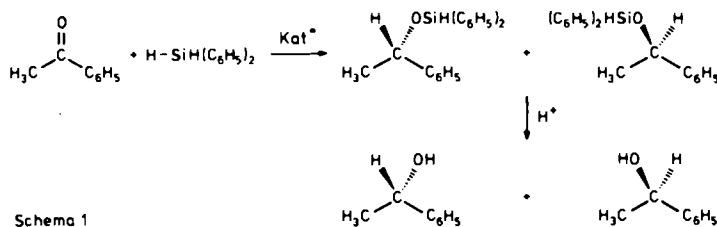
Von Henri Brunner* und Georg Riepl

Für die Reduktion prochiraler Ketone zu optisch aktiven Alkoholen wurden neben chiralen Grignard-Reagenzien^[1a] und LiAlH_4 -Derivaten^[1b] in den letzten Jahren besonders homogene katalytische Hydrierungen^[2] und Hydrosilylierungen^[3] mit optisch aktiven Katalysatoren benutzt. Die Hydrosilylierungskatalysatoren, in der Regel Rhodium- oder Platin-Komplexe, enthielten hierbei bisher ausnahmslos optisch aktive Phosphane bzw. Phosphinite als Liganden.



Wir haben gefunden, daß im Modellsystem (Schema 1) Acetophenon/Diphenylsilan \rightarrow 1-Phenylethanol^[3] auch Rhodium- sowie Platin-Komplexe mit optisch aktiven Stickstoffliganden katalytisch aktiv sind. Geeignete Liganden **1a–1f** wurden durch Schiff-Basenkondensation der

entsprechenden Carbonylverbindungen mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin erhalten.



Die stöchiometrischen Komplexe **2a–2f** sind zwar katalytisch aktiv, bewirken jedoch nur geringe optische Induktionen zwischen 0 und 2% ee (Tabelle 1). Stellt man hingegen die Hydrosilylierungskatalysatoren in situ aus $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ oder $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{H}_2\text{O}$ mit einem großen Ligandenüberschuß her, so steigen die optischen Induktionen in allen Fällen beachtlich an. Im System $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2/\mathbf{1a}$ ergibt sich für das Rh/Ligand-Verhältnis 1:13 bei praktisch vollständiger Hydrosilylierung eine optische Induktion von 57% ee, die die mit Rhodium-Komplexen von optisch aktiven Phosphorliganden am selben Modellsystem Acetophenon/Diphenylsilan bisher erreichte maximale Induktion von 55% ee^[4] noch übertrifft.

Tabelle 1. Asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan (Pyridinimin-, Pyrrolimin- und Diazadien-Edelmetall-Katalysatoren).

Katalysator-system	Rh/Ligand	Rh/Substrat	Reaktionszeit	% Hydrosilylierung	% ee
2a	1/1	1/320	23 h	38	0.0
2b	1/1	1/380	41 h	35	0.0
2c	1/1	1/350	22 h	59	0.0
2d	1/1	1/340	17 h	70	1.0 (S)
2e	1/1	1/320	24 h	57	1.8 (S)
2f	1/1	1/400	15 h	10	0.0
$[(\text{cod})\text{RhCl}]_2/\mathbf{1a}$	1/18	1/210	23 h	87	51.1 (R)
$[(\text{cod})\text{RhCl}]_2/\mathbf{1a}$	1/13	1/110	41 h	95	57.3 (R)
$[(\text{cod})\text{RhCl}]_2/\mathbf{1b}$	1/10	1/210	68 h	66	8.9 (S)
$[(\text{cod})\text{RhCl}]_2/\mathbf{1c}$	1/10	1/210	68 h	77	18.3 (R)
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]/\mathbf{1f}$	1/36	1/300	40 h	74	5.0 (S)

Ein Nachteil der Rh/Pyridinimin-Katalysatoren gegenüber den Rh/Phosphan-Katalysatoren ist die etwa 10fach höhere Ligandenkonzentration, die zur Erzeugung der katalytisch aktiven Spezies erforderlich ist. Er fällt aber deshalb nicht ins Gewicht, weil die optisch aktiven Schiff-Basen im Gegensatz zu den bisher in der asymmetrischen Katalyse verwendeten optisch aktiven Phosphanen billig und leicht herstellbar sind. Berücksichtigt man, daß die Komponenten der Schiff-Basen **1a–1f** und ähnlicher Verbindungen – Carbonylverbindung und optisch aktives primäres Amin – in sehr weiten Grenzen variierbar sind, so ergibt sich ein nahezu unerschöpfliches Potential neuer Katalysatoren.

Auffallend an den Ergebnissen in Tabelle 1 ist der überraschende Effekt verschiedener Reste R in der Pyridiniminreihe. Für **1a** (R = H) überwiegt im gebildeten 1-Phenylethanol die (R)-Konfiguration mit 57%, für **1b** (R = CH_3) dagegen die (S)-Konfiguration mit 9% und für **1c** (R = C_6H_5) wiederum die (R)-Konfiguration mit 18%, obwohl sich alle drei Schiff-Basen vom (S)-(–)-1-Phenylethylamin ableiten. Dies bestätigt die dominierende Rolle des Substituenten R am Azomethin-C-Atom bei der Einstellung des optisch aktiven Restes am benachbarten N-Atom, welche sich bereits bei der optischen Induktion der Metallkonfiguration erwiesen hatte^[5] und die offenbar

[*] Prof. Dr. H. Brunner, G. Riepl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

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

auch entscheidenden Einfluß auf die Produktkonfiguration bei der asymmetrischen Hydrosilylierung ausübt.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 95]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 769–776

- [1] a) J. S. Birtwistle, K. Lee, J. D. Morrison, W. A. Sanderson, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 37; b) J. D. Morrison, H. S. Mosher: *Asymmetric Organic Reactions*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1970; R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2315.
[2] M. Bianchi, U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, S. Pratesi, F. Piacenti, C. Botteggi, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) 73; S. Törös, B. Heil, L. Koller, L. Marko, *ibid.* 197 (1980) 85; P. Pino, G. Consiglio: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum Press, London 1979.
[3] I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada: *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, D. Reidel, Dordrecht 1977; I. F. Peyronel, I. C. Fiaud, H. B. Kagan, *J. Chem. Res. (S)* 1980, 320.
[4] T. H. Johnson, K. C. Klein, S. Thomen, *J. Mol. Catal.* 12 (1981) 37.
[5] H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal, M. W. Creswick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 641; H. Brunner, G. Agrifoglio, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C43; H. Brunner, G. Agrifoglio, R. Benn, A. Ruffinska, *ibid.* 217 (1981) 365; H. Brunner in A. Müller, E. Diemann: *Transition Metal Chemistry – Current Problems of General, Biological and Catalytic Relevance*, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 265.

Kristallstrukturen von AlI_3 und InI_3 – Isotypiebeziehung $\text{AlI}_3/\text{SO}_3^{2-}$

Von Rüdiger Kniep*, Peter Blees und Wolfgang Poll

Den derzeitigen Kenntnisstand bei Kristallstrukturen der „einfachen“ Titelverbindungen (und deren Halogenhomologen) markiert das Zitat^[1]: „In contrast to crystalline AlCl_3 (YCl_3 -type structure, Al occupies octahedral holes) AlBr_3 has a molecular structure (Al_2Br_6 molecules, Al occupies pairs of adjacent tetrahedral holes). The same type of molecule is found in crystalline GaCl_3 and InI_3 with which AlI_3 and GaI_3 are (probably) isostructural“. Allerdings ist eine Tagungsmitteilung über die Kristallstruktur von GaI_3 ^[2], wonach diesem eine orthorhombische Oktaederschichtstruktur zukommen soll, bis heute unwidersprochen geblieben. Da zudem von AlI_3 bisher keine vollständige Kristallstrukturanalyse vorliegt, haben wir Kristallstrukturanalysen an GaI_3 und AlI_3 durchgeführt und gleichzeitig auch die Kristallstruktur von InI_3 ^[3] neu bestimmt^[4]. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 zusammenfassend dargestellt.

Allen drei Strukturen ist eine verzerrt kubisch dichteste Iodpackung gemeinsam, in deren Tetraederlücken sich die Metallatome befinden. GaI_3 und InI_3 sind isotyp und enthalten dimere Moleküle M_2I_6 . Im Gegensatz dazu weist AlI_3 eine $1/\infty$ -Kettenstruktur auf, die isotyp zum „asbestartigen“ SO_3^{2-} ^[5] ist; das Konzept von zu erwartenden Strukturverwandtschaften bei isoelektronischen Verbindungen^[6] erweist sich somit auch hier unter Mitberücksichtigung von Elektronegativitätsdifferenzen und Atom- bzw. Ionenradienverhältnissen als nützlich.

Die Strukturbeziehungen entsprechen auch den Phasenbeziehungen auf den quasibinären Schnitten $\text{GaI}_3\text{--InI}_3$ (lückenlose Mischkristallbildung mit Schmelztemperaturminimum), $\text{AlI}_3\text{--InI}_3$ (vgl. Fig. 2) und $\text{AlI}_3\text{--GaI}_3$ (ungefähr analog $\text{AlI}_3\text{--InI}_3$). Mit zunehmendem InI_3 -Gehalt wird gegenüber der Kettenstruktur $\text{AlI}_3(\text{ss})$ die Dimerenstruktur $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{I}_3(\text{ss})$ bevorzugt; zwischen den isotypen Substitu-

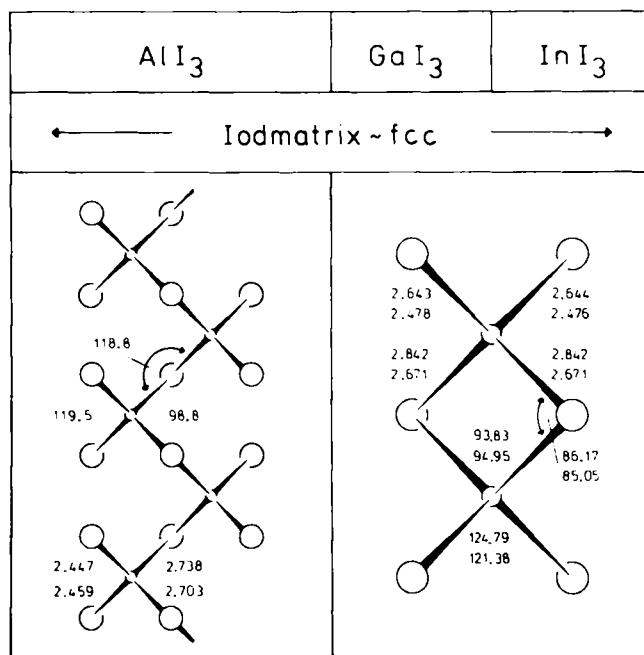


Fig. 1. Bauzusammenhänge in den Kristallstrukturen von AlI_3 , GaI_3 und InI_3 . AlI_3 : Standardabweichungen 0.009 Å bzw. 0.4°; nicht angegebene Winkel an Al: 107.2–110.3°. – GaI_3 : untere Zahlenwerte; Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.07°; nicht angegebene Winkel an Ga: 108.90–109.76°. – InI_3 : obere Zahlenwerte; Standardabweichungen 0.002 Å bzw. 0.06°; nicht angegebene Winkel an In: 107.50–109.33°.

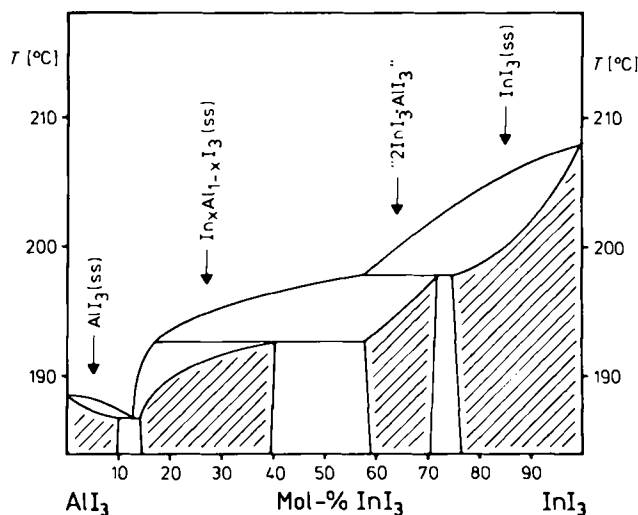


Fig. 2. Phasenbeziehungen auf dem quasibinären Schnitt $\text{AlI}_3\text{--InI}_3$.

tionsmischkristallphasen $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{I}_3(\text{ss})$ und $\text{InI}_3(\text{ss})$ scheint zudem eine geordnete Überstrukturphase „ $2\text{InI}_3 \cdot \text{AlI}_3$ “ aufzutreten.

Eingegangen am 14. Januar 1982 [Z 96]

- [1] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Ed., Clarendon Press, Oxford 1975.
[2] E. L. Amma, R. E. Rundle, *Proc. Annu. Meeting Am. Crystallogr. Assoc.* 1958, 16.
[3] J. D. Forrester, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 63.
[4] MoK_α , Syntex P2₁, ω -Scan, $F_0 > 3.92\sigma_F$, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, E-TL-Programmsystem, empirische Absorptionskorrektur.
 AlI_3 : 1542 (641) Reflexe, $R = 8.4\%$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.660(2)$, $b = 6.136(1)$, $c = 11.977(3)$ Å, $\beta = 108.07(2)^\circ$, $Z = 4 \text{ AlI}_3$.
 GaI_3 : 1507 (1225) Reflexe, $R = 9.1\%$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.607(4)$, $b = 6.079(2)$, $c = 11.856(4)$ Å, $\beta = 107.83(3)^\circ$, $Z = 2 \text{ GaI}_3$.
 InI_3 : 1598 (1341) Reflexe, $R = 8.5\%$; monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.852(2)$, $b = 6.110(1)$, $c = 12.206(2)$ Å, $\beta = 107.71(1)^\circ$, $Z = 2 \text{ InI}_3$.
[5] R. Westrik, C. H. MacGillivray, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 764.
[6] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 93 (1981) 33.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, P. Blees, W. Poll
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.