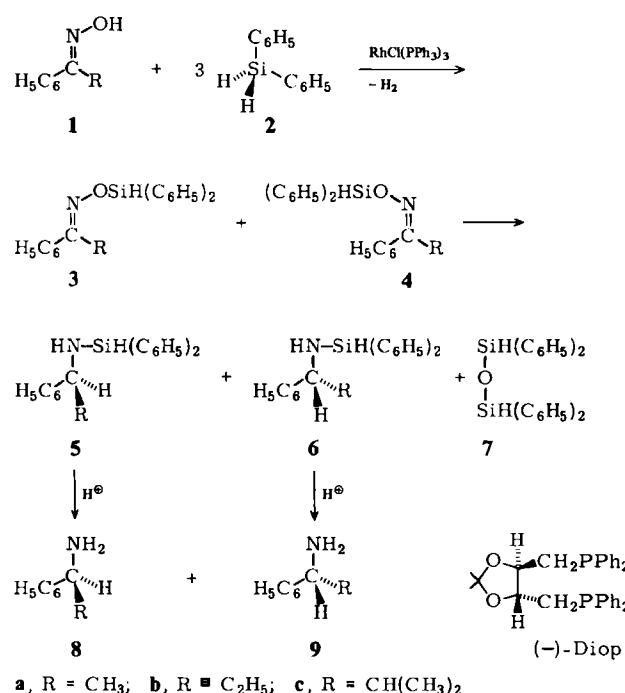


Enantioselektive katalytische Hydrosilylierung von Oximen**

Von *Henri Brunner** und *Richard Becker*

Während die Hydrosilylierung von Alkenen, Alkinen und Carbonylverbindungen intensiv untersucht worden ist^[1], finden sich über die entsprechende Reduktion von Verbindungen mit CN-Doppelbindungen nur wenige Hinweise^[2]. Diese betreffen zudem nur Schiff-Basen $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$, $\text{R}'' \neq \text{H}$, deren Hydrosilylierung und Hydrolyse zu sekundären Aminen $\text{RR}'\text{HC}-\text{NHR}''$ führt. Wir berichten im folgenden über eine neue Methode, um die CN-Doppelbindung in Oximen mit Diphenylsilan und Rhodium-Phosphan-Katalysatoren zu hydrosilylieren – eine Reaktion, die mit optisch aktiven Katalysatoren auch enantioselektiv gesteuert werden kann. Mit dieser neuen Reaktion gelingt die Umwandlung von Oximen, und damit letztlich von Ketonen, in optisch aktive primäre Amine.

Die Reaktion von 1 mol Acetophenonoxim **1a** und 3 mol Diphenylsilan **2** mit etwa 1 Mol-% $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ in Benzol wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (250 MHz) verfolgt. Nach 10 min bei -10°C sind die Signale von **1a** verschwunden. Neben den Signalen von geringen Mengen der Endprodukte **5a/6a** und **7** treten zunächst nur die Signale von **3a** auf [$\delta(\text{CH}_3)=2.1$ (s); $\delta(\text{SiH})=6.03$ (s)]. Bei der unter H_2 -Entwicklung ablaufenden Rh-katalysierten



Silylierung von **1a** zu **3a** wird die *E*-Konfiguration beibehalten. Im Verlauf der Reaktion wandelt sich das *E*-Isomer **3a** auch in das *Z*-Isomer **4a** um [$\delta(\text{CH}_3)=2.2$ (s); $\delta(\text{SiH})=6.05$ (s)]. Beide Isomere, **3a** schneller als **4a**, reagieren zu den Endprodukten **5a/6a** [$\delta(\text{CH}_3)=1.27$ (d, $J(\text{CH}_3\text{CH})=6.7$ Hz); $\delta(\text{SiH})=5.53$ (d, $J(\text{SiHCH})=2.4$ Hz); $\delta(\text{CH})=4.06$ (2 q)] und **7** [$\delta(\text{SiH})=5.85$ (s)]. Nach 24 h bei Raumtemperatur sind nur noch die Signale der Endprodukte **5a/6a** und **7** vorhanden.

Mit *in situ* aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_{\text{b}}^{[3]}$ und $(-)$ -Diop^[3] hergestellten Katalysatoren kann man nach Zusatz von Aceton und Hydrolyse der Reaktionsmischungen mit konz. HCl 1-Phenylethylamin **8a/9a** in etwa 60% Ausbeute (Tabelle 1) isolieren. Der Katalysator ist auch bei Rh : **1a**-Verhältnissen von 1:500 noch aktiv. Die beste optische Induktion von 14.4% ee an (*R*)-**9a** wird mit zweifachem $(-)$ -Diop-Überschuss bei einem Rh : **1a**-Verhältnis von 1:100 erreicht. Zur Bestimmung der optischen Reinheit wird aus **8a/9a** mit Trifluoracetanhydrid das Trifluoracetamid hergestellt, dessen 1proz. Ether-Lösung bei der Gaschromatographie an einer 25m-Chirasil-Val-Glaskapillarsäule^[4] eine Basislinientrennung der beiden Enantiomere ergibt (Säule 105°C , Injektor 230°C).

Tabelle 1. Hydrosilylierung von **1a** (2.19 g), **1b** (2.37 g) oder **1c** (2.64 g) mit Diphenylsilan **2** in 5 mL Benzollösung.

Substrat	Rh : 1	Rh : P	1 : 2	t [h]	T [°C] [b]	Ausb. [%]	ee [%] [a]
Katalysator $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$							
1a	1:100	1:3	1:3	72	$-10 \rightarrow 25$	30	—
1a	1:200	1:3	1:2.5	48	$-10 \rightarrow 25$	30	—
Katalysator $[(\text{cod})\text{RhCl}]_{\text{b}}/(-)$-Diop							
1a	1:100	1:2	1:3	44	$-10 \rightarrow 25$	54	4.5 (<i>R</i>)
1a	1:100	1:2.4	1:3.2	24	$-10 \rightarrow 25$	47	4.3 (<i>R</i>)
1a	1:100	1:2.6	1:3.2	24	$-10 \rightarrow 25$	56	5.2 (<i>R</i>)
1a	1:100	1:2.8	1:3.2	24	$-10 \rightarrow 25$	65	8.7 (<i>R</i>)
1a	1:100	1:3	1:3.2	63	$-10 \rightarrow 25$	59	10.0 (<i>R</i>)
1a	1:100	1:3.2	1:3.2	24	$-10 \rightarrow 25$	57	11.3 (<i>R</i>)
1a	1:100	1:4	1:3.2	96	$-10 \rightarrow 25$	60	14.4 (<i>R</i>)
1a	1:200	1:4	1:3.2	96	$-10 \rightarrow 25$	51	13.2 (<i>R</i>)
1a	1:500	1:2	1:3	154	$-10 \rightarrow 25$	60	5.3 (<i>R</i>)
1b	1:200	1:3	1:3.2	192	25	29	5.8 (<i>R</i>)
1b	1:200	1:3	1:3	24	50	39	7.6 (<i>R</i>)
1c	1:200	1:2	1:3	144	25	20	18.9 (<i>R</i>)
1c	1:200	1:2	1:3	44	50	30	12.7 (<i>R</i>)

[a] Reproduzierbarkeit etwa $\pm 1\%$. [b] Bei Umsetzungen mit **1a** 1 h bei -10°C , dann Aufwärmen auf Raumtemperatur.

Die analogen Umsetzungen mit Propiophenonoxim **1b** und Isobutyrophenonoxim **1c** erfordern wegen der zunehmenden sterischen Hinderung wesentlich längere Reaktionszeiten bei Raumtemperatur oder erhöhte Temperaturen (Tabelle 1). Weitere Untersuchungen sollen zeigen, wie sich die neue Methode gegenüber der Reduktion mit optisch aktiven LiAlH_4 -Reagentien^[5] und der $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{Diop})_2$ -katalysierten Hydrierung^[6] bewährt.

Eingegangen am 8. September,
ergänzt am 24. November 1983 [Z 541]

- [1] H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem.* **94** (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 769; I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics* **1** (1982) 1390.
- [2] N. Langlois, T. P. Dang, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4865; I. Ojima, T. Kogure, *ibid.* **1973**, 2475; H. B. Kagan, N. Langlois, T. P. Dang, *J. Organomet. Chem.* **90** (1975) 353.
- [3] cod = 1,5-Cyclooctadien; $(-)$ -Diop = (*R,R*)- $(-)$ -*P,P'*-[2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-bis(methylen)]bis(diphenylphosphane).
- [4] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Angew. Chem.* **90** (1978) 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 363.
- [5] S. R. Landor, O. O. Sonola, A. R. Tatchell, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 1902.
- [6] C. Botteghi, M. Bianchi, E. Benedetti, U. Matteoli, *Chimia* **29** (1975) 256.

[*] Prof. Dr. H. Brunner, R. Becker

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Asymmetrische Katalysen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 14. Mitteilung: H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.*, im Druck.