

Asymmetrische Katalysen, 23¹⁾

Optisch aktive Aminophosphane – Synthese und Verwendung in der Rh-katalysierten enantioselektiven Hydrosilylierung

Henri Brunner* und Hannelore Weber

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

Eingegangen am 20. September 1984

Durch Umsetzung der Pyrrolimine, -amine und Pyridinamine **1–5** mit Chlorphosphanen wurden die neuen optisch aktiven P,N-Liganden **6–15** dargestellt. Mit NEt_3 als HCl-Fänger wurden selektiv die Aminstickstoff-NH-Gruppen phosphiniert. $n\text{-BuLi}$ als Base führt zu einem Produktgemisch aus Pyrrolstickstoff-phosphinierten und doppelt phosphinierten Verbindungen, die chromatographisch getrennt werden können. Die neuen P,N-Liganden bilden bei der Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ stabile Chelatkomplexe. In-situ-Katalysatoren aus den optisch aktiven Liganden **6–15** und $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ sowie die isolierten Rh-Komplexe **16–19** wurden in die enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt. Umsatz und optische Induktion (bis zu 19.6% ee) bei der Bildung von (+)- und (–)-1-Phenylethanol sind vom Rh:Ligand-Verhältnis, vom Rh:Substrat-Verhältnis, von Reaktionstemperatur und Lösungsmittel abhängig.

Asymmetric Catalyses, 23¹⁾

Optically Active Aminophosphanes – Synthesis and Use in the Rh-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation

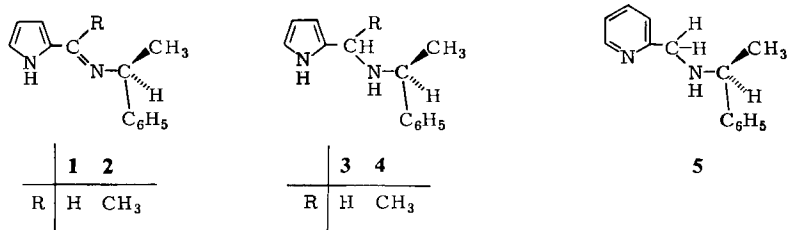
New optically active P,N-ligands **6–15** were prepared by reaction of pyrrolimines, -amines, and pyridinamines **1–5** with chlorophosphanes. With NEt_3 as HCl scavenger the amine nitrogen NH groups were phosphinated selectively. $n\text{-BuLi}$ as a base yielded a product mixture containing pyrrole nitrogen-phosphinated and doubly phosphinated compounds which could be separated by chromatography. On reaction with $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, the new P,N-ligands formed stable chelate complexes. In situ-catalysts from the optically active ligands **6–15** and $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ as well as the isolated Rh complexes **16–19** were used in the enantioselective hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane. Conversion and optical induction (up to 19.6% ee) in the formation of (+)- and (–)-1-phenylethanol depended on the Rh:ligand ratio, the Rh:substrate ratio, the reaction temperature, and the solvent.

Optisch aktive Phosphane werden seit knapp zwei Jahrzehnten mit großem Erfolg als Liganden in Übergangsmetall-katalysierten, enantioselektiven Synthesen eingesetzt²⁾. Dabei handelt es sich vorwiegend um einzähnige und zweizähnige Phosphane mit einem oder mehreren chiralen Kohlenstoffatomen in den Seitenketten oder im Chelatgerüst. Zu dieser Gruppe zählen die Aminophosphane, die sich durch Umsetzung optisch aktiver Amine mit Chlorphosphanen darstellen lassen^{3–18)}. Auch Übergangsmetallkomplexe von optisch aktiven Stickstoffliganden, insbesondere von Pyrrol- und

Pyridinimininen und -aminen, erwiesen sich als wirksame, homogene asymmetrische Hydrosilylierungskatalysatoren^{19–21}. Eine Kombination von Stickstoff- und Amino-phosphan-Zentren in ein und derselben Verbindung ergäbe daher neue interessante Ligandentypen. Im folgenden beschreiben wir die Synthese derartiger Verbindungen durch Einfach- und Zweifachphosphinierung von NH-Gruppen in Pyrrol- und Pyridinimininen und -aminen, die Komplexbildungseigenschaften dieser Verbindungen sowie ihre Eignung für asymmetrische Katalysen²².

Darstellung und Spektren der Liganden 6–15 und der Komplexe 16–19

Die Imine **1**, **2** wurden durch Schiffbasenkondensation von 2-Pyrrolcarbaldehyd bzw. 2-Acetylpyrrol mit (S)-(-)-1-Phenylethylamin dargestellt²⁰. Die Amine **3–5** entstehen bei Reduktion der entsprechenden Imine mit NaBH₄²⁰.

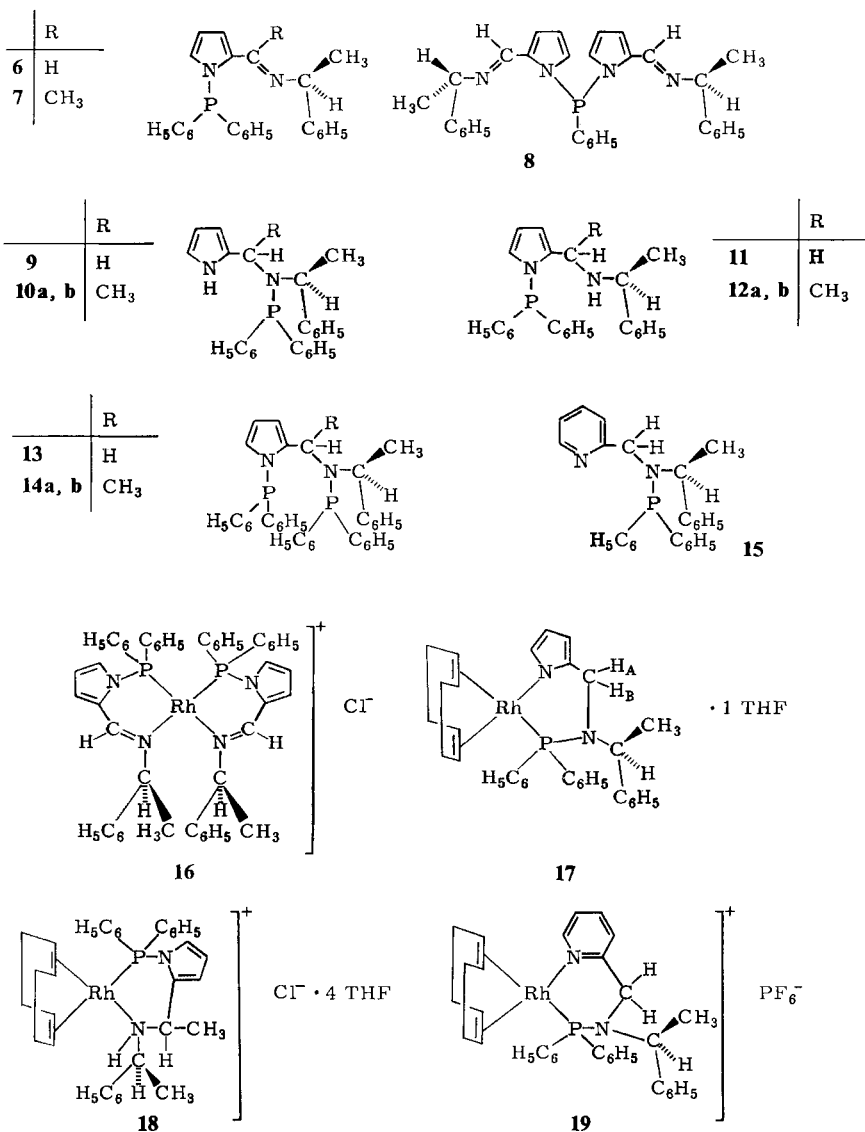


Setzt man die Pyrrolimine **1**, **2** mit Chlordiphenylphosphan/NEt₃ um, so tritt Phosphinierung am Pyrrolstickstoff unter Bildung von **6**, **7** ein. Ähnlich erhält man **8** aus **1** und Dichlorphenylphosphan. Phosphiniert man die Pyrrolamine **3**, **4** unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit ClP(C₆H₅)₂/NEt₃, so bilden sich selektiv nur die am Aminstickstoff phosphinierten Verbindungen **9** bzw. **10a, b**. Dagegen erhält man mit *n*-Butyllithium als Base ein Gemisch der Pyrrolstickstoff-phosphinierten Verbindungen **11** bzw. **12a, b** und der doppelt phosphinierten Verbindungen **13** bzw. **14a, b**, die durch präparative Flüssigkeitschromatographie getrennt werden können. Ligand **15** entsteht bei der Umsetzung des Pyridinamins **5** mit Chlordiphenylphosphan/*n*-BuLi.

Bei der Darstellung der Verbindungen **10**, **12** und **14** resultieren Diastereomere **a, b**, die sich nur in der Konfiguration am Asymmetriezentrum in der α -Stellung des Pyrrolrings unterscheiden. Dabei wird das (-)₅₇₈-drehende Diastereomere jeweils mit **a** bezeichnet. Im Fall von **10** kann **a** durch viermalige fraktionierte Kristallisation aus Petrolether/Ether (1:1) in Form farbloser Kristalle optisch rein erhalten werden. Das Diastereomereengemisch von **12** lässt sich durch zweimalige Chromatographie an SiO₂ mit Petrolether/Ether (6:1) bis zu einem **a**:**b**-Verhältnis von 82:18 anreichern. Zweimalige präparative Flüssigkeitschromatographie führt bei **14** zu einer Anreicherung **a**:**b** = 95:5.

Die neuen Phosphane **6–15** sind unter Inertgas längere Zeit stabil. Bei Sauerstoffzutritt tritt langsame Oxidation des Phosphors ein, besonders gut erkennbar in den ³¹P-NMR-Spektren. Die phosphinierten Imine **6–8** zeigen im IR-Spektrum (KBr) charakteristische C=N-Schwingungsfrequenzen zwischen 1625 und 1645 cm⁻¹, die im Vergleich zu den Iminen **1**, **2** zu größeren Wellenzahlen verschoben sind (Tab. 1). Die Molekülpeaks in den FD-Massenspektren der Verbindungen **6–15** belegen die vorgeschlagenen Strukturen (Exp. Teil).

Schema 1



Mit den Liganden **6**, **9**, **12a,b** und **15** konnten die stabilen Rh-Komplexe **16** – **19** isoliert werden. Bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit Ligand **6** bildet sich Komplex **16** als *cis/trans*-Isomerengemisch, von dem in Schema 1 nur die *cis*-Form abgebildet ist (Hauptisomer: Nebenisomer = 94:6 nach Umkristallisieren aus Aceton). Die Komplexe **17** und **18** entstehen bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit **9** bzw. **12a,b**, wobei der COD-Rest im Komplex verbleibt. Im kristallinen Zustand enthalten **17** und **18** ein bzw. vier mol THF. Komplex **19** bildet sich bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit Ligand **15** nach anschließender Fällung

mit NH_4PF_6 . In den FD-Massenspektren der salzartigen Komplexe **16**, **18**, **19** findet man die Molekülmasse des jeweiligen Kations. Der neutrale Komplex **17** ergibt die Molekülmasse der gesamten Verbindung ohne das Solvat-THF.

Tab. 1. Isomerenverhältnisse **a** : **b**, Schmelzpunkte, spezifische Drehwerte, IR-Daten und Ausbeuten der Liganden **6** – **15** und der Komplexe **16** – **19**

	a : b	Schmp. [°C]	spez. Drehwert <i>c</i> [g/100 ml]	[α] _D ²² ₃₇₈	IR-Daten [cm ⁻¹]	Ausb. [%]
6	—	63 – 65	0.134; THF	– 391.8°	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1645	82
7	—	ölig	0.151; THF	+ 472.9°	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1625	86
8	—	ölig	—	—	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1640	42
9	—	ölig	0.484; THF	– 100.0°	ν_{NH} 3445	93
10a, b	100 : 0	128 – 130	0.141; THF	– 322.0°	ν_{NH} 3440	91
11	—	100 – 102	0.191; THF	– 37.7°	—	46
12a, b	82 : 18	ölig	0.417; THF	– 79.9°	—	51
13	—	ölig	0.173; THF	– 79.2°	—	28
14a, b	95 : 5	ölig	0.063; THF	– 111.1°	—	30
15	—	ölig	0.175; THF	– 62.7°	—	82
16	94 : 6 ^{a)}	178 – 181 (Zers.)	0.133; CH ₃ OH	+ 1826.4°	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1620	75
17	—	133 – 136 (Zers.)	0.036; THF	+ 33.3	—	53
18	—	123 – 125	—	—	—	32
19	—	213 – 217 (Zers.)	0.256; Aceton	– 46.5	—	67

a) Hauptisomeres : Nebenisomeres.

Die ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren der neuen Liganden und Komplexe **6** – **19** stimmen mit den in Schema 1 wiedergegebenen Strukturformeln überein (Tab. 2 – 4). Wie die Signalzuordnungen und die Konfigurationsbestimmungen vorgenommen wurden, sei im folgenden für das optisch reine Diastereomere **10a** diskutiert. Dabei wird das von (*S*)-1-Phenylethylamin herrührende Asymmetriezentrum mit C^{I} und das Asymmetriezentrum in α -Stellung des Pyrrolrings mit C^{II} bezeichnet (Abb. 1). Entsprechend sind die Asymmetriezentren der Verbindungen **6** – **19** in Tab. 2 gekennzeichnet.

Abb. 1 zeigt das 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum und die NOE-Differenzspektren^{23–26} A und B von **10a**. In Spektrum A wird das Tieffeld-Methylsignal (3) gesättigt. Das Differenzspektrum ergibt positive Signale für die Hochfeld-CH-Gruppe (4) und die *o*-Phenylprotonen (9), (10) der drei Phenylringe. $\text{CH}_3(3)$ muß daher CH(4) und den drei Phenylringen räumlich benachbart sein. Die Methylgruppe (3) und das Proton (4) müssen also an das phenylsubstituierte C^{I} gebunden sein. Sättigung des Hochfeld-Methylsignals (1) (Spektrum B) führt zu NOE-Effekten beim Tieffeld-CH-Signal (2), den *o*-Phenylprotonen (9) und dem Proton des Pyrrolrings, das dem N-Atom benachbart ist. Daraus läßt sich ableiten, daß die Methylgruppe (1) und die CH-Gruppe (2) zum Chiralitätszentrum C^{II} in Nachbarstellung zum Pyrrolring gehören.

In den NOE-Differenzspektren A und B lassen sich kleine Overhauser-Effekte zwischen den Methylgruppen und den CH-Signalen des jeweils anderen Chiralitätszentrums erkennen, die auf räumliche Nachbarschaft hinweisen. In Verbindung mit den ^{31}P -H-Kopplungen im ^1H -NMR-Spektrum von **11a** kann damit die Konfiguration des Chiralitätszentrums C^{II} abgeleitet werden.

Eine Phosphorkopplung tritt auf zu $\text{CH}_3(3)$ mit $^4J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz und zu CH(2) mit $^3J_{\text{PH}} = 19.5$ Hz. Keine ^{31}P -Kopplung findet man zu $\text{CH}_3(1)$ und CH(4). Eine Erklärung dieses Kopplungsverhaltens liefert die Karplus-Beziehung für die Abhängigkeit der $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungen vom Torsionswinkel (Minimum bei Torsionswinkeln von 0° oder 180° und Maximum bei 90°)^{27–29}. Diese ^{31}P -Kopplungen und NOE-Verstärkungen sind nur dann möglich, wenn beide Chiralitätszentren die gleiche Konfiguration besitzen. Da C^{I} in allen Verbindungen **1** – **19** (*S*)-konfiguriert ist [Herkunft von (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin], ergibt sich die Konfiguration von C^{II} in **10a** ebenfalls als (*S*), wie in Abb. 1 angedeutet.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der neuen Verbindungen 6–19 (250 MHz, CDCl₃, i-TMS, 300 K); δ-Werte in ppm, Kopplungskonstanten in Hz

	¹ CH(CH ₃)	¹¹ CH(CH ₃)	¹ CH(CH ₃)	¹¹ CH(CH ₃)	CH _A H _B	Pyrrrol-H	aromat. H	NH	sonstige Protonen
6	1.32 (d) ³ J _{HH} 6.6	—	4.35 (q) ³ J _{HH} 6.5	—	—	6.23 (m) 6.35 (m) 6.80 (m)	7.12–7.81 (m)	—	HC=N 8.41 (d) ⁴ J _{PH} 1.7
7	1.25 (d) ³ J _{HH} 6.5	—	4.67 (q) ³ J _{HH} 6.5	—	—	6.14 (m) 6.22 (m) 6.66 (m)	6.88–7.38 (m)	—	N=CCH ₃ 2.09 (d) ⁵ J _{PH} 0.7
8a	1.08 (d) 1.23 (d) ³ J _{HH} 6.6	—	4.10 (q)	—	—	6.07–6.60	6.77–7.43	—	HC=N 7.95 (s)
9	1.62 (d) ³ J _{HH} 7.1	—	4.24 (sext) ³ J _{HH} 7.4 ³ J _{PH} 15.0	—	H _A 3.99b) H _B 4.08 ² J _{H_AH_B} 15.4 ³ J _{H_AH_B} 1.68 ³ J _{PH_A} 1.65 ³ J _{PH_B} 1.65	5.93–6.36 (3m)	7.10–7.55 (m)	6.44 (br)	—
10a	1.71 (dd) ³ J _{HH} 7.0 ⁴ J _{PH} 0.8	1.61 (d) ³ J _{HH} 6.8	4.32 (q) ³ J _{HH} 7.0	4.44 (sept) ³ J _{HH} 6.9 ³ J _{PH} 19.5	—	6.00–6.27 (3m)	6.59–7.62 (m)	6.13 (br)	—
11	1.09 (d) ³ J _{HH} 6.6	—	3.70 (q) ³ J _{HH} 6.6	—	H _A 3.75 H _B 3.94 ² J _{H_AH_B} 14.1	6.08–6.42 (3m)	7.17–7.48 (m)	1.58 (br)	—
12a^c	1.14 (d) ³ J _{HH} 6.6	1.37 (d) ³ J _{HH} 6.8	3.71 (q) ³ J _{HH} 6.6	4.13 (oct) ³ J _{HH} 6.7 ⁴ J _{PH} 3.4	—	6.10–6.40 (3m)	7.06–7.40 (m)	1.65 (br)	—
12b	1.19 (d) ³ J _{HH} 6.5	1.38 (d) ³ J _{HH} 6.6	3.83 (q) ³ J _{HH} 6.6	4.37 (oct) ³ J _{HH} 6.6 ⁴ J _{PH} 3.5	—	6.01–6.53 (3m)	7.06–7.40 (m)	1.65 (br)	—
13	1.63 (d) ³ J _{HH} 7.0	—	4.25 (m) ³ J _{HH} 7.0	—	4.30–4.41	5.81–6.35 (3m)	6.98–7.49 (m)	—	—

Tab. 2 (Fortsetzung)

	$^1\text{CH}(\text{CH}_3)$	$^{13}\text{CH}(\text{CH}_3)$	$^1\text{CH}(\text{CH}_3)$	$^{13}\text{CH}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$	Pyrrrol-H	aromat. H	NH	sonstige Protonen
14a	1.51 (d) $^3J_{\text{HH}}$ 6.9	1.33 (d) $^3J_{\text{HH}}$ 6.9	4.82 (sext) $^3J_{\text{HH}}$ 6.9 $^3J_{\text{PH}}$ 12.4	5.26 (oct) $^3J_{\text{HH}}$ 6.8 $^3J_{\text{PH}}$ 18.4	—	6.12–6.41 (3 m)	7.07–7.81 (m)	—	—
15	1.73 (d) $^3J_{\text{HH}}$ 7.1	—	4.24 (2q) $^3J_{\text{HH}}$ 7.1 $^3J_{\text{PH}}$ 16.1	—	H_A 4.23 H_B 4.32 $^2J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ 16.3 $^3J_{\text{PH}}$ 2.3	—	7.00–7.52 (m)	—	Pyridin-H 6.60 (d), 8.42 (m) ^{a)}
16 ^{e)}	1.85 (d) $^3J_{\text{HH}}$ 6.9	—	5.11 (q) $^3J_{\text{HH}}$ 6.9	—	—	6.30–6.48 (2 m)	6.65–7.52 (m)	—	CH=N 8.75 (m)
17	1.08 (d) $^3J_{\text{HH}}$ 6.9	—	4.42 (quint) $^3J_{\text{PH}}$ 6.8 $^3J_{\text{HH}}$ 6.9	—	H_A 4.69 ^{b)} H_B 4.77 $^2J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ 14.2 $^3J_{\text{H}_\text{A}\text{P}}$ 22.3 $^3J_{\text{H}_\text{B}\text{P}}$ 13.4	6.35 (m) 6.76 (m) ^{d)}	6.93–7.78 (m)	—	THF 1.42 (m, 2H); 3.57 (m, 2H); COD 1.69–2.12 (2 m, 8H); 2.93 (m, 1H); 3.11 (m, 1H); 5.61 (m, 2H)
18 ^{d)}	2.05 (d) $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 2.11 (d) $^3J_{\text{HH}}$ 6.6	—	3.79 (q) $^3J_{\text{HH}}$ 7.0 3.96 (m)	—	—	5.74 (m) 6.06 (m) 6.41 (m) ^{d)}	6.90–7.92 (m)	5.54 (m)	THF 1.42 (m, 8H); 3.57 (m, 8H); COD 1.61–2.62 (m, 8H); 2.88–3.50 (m, 2H); 4.83 (m, 1H); 5.84 (m, 1H)
19 ^{e)}	fällt zusammen mit [D ₆]Aceton 2.0	—	4.75 (q) $^3J_{\text{HH}}$ 6.5 $^3J_{\text{PH}}$ 6.5	—	5.4 (m)	—	und Pyridin-H 6.95–7.94 (m) 9.03 (m)	—	COD 2.22–2.93 (m); 3.44–4.16 (m)

a) 60 MHz. — b) Berechnet nach LAOCOON-LAME^{30,31)}. — c) Hauptisomeres. — d) Übrige Protonen im Phenylbereich. — e) [D₄]Methanol. — f) [D₆]Benzol. — g) 90 MHz, [D₆]Aceton.

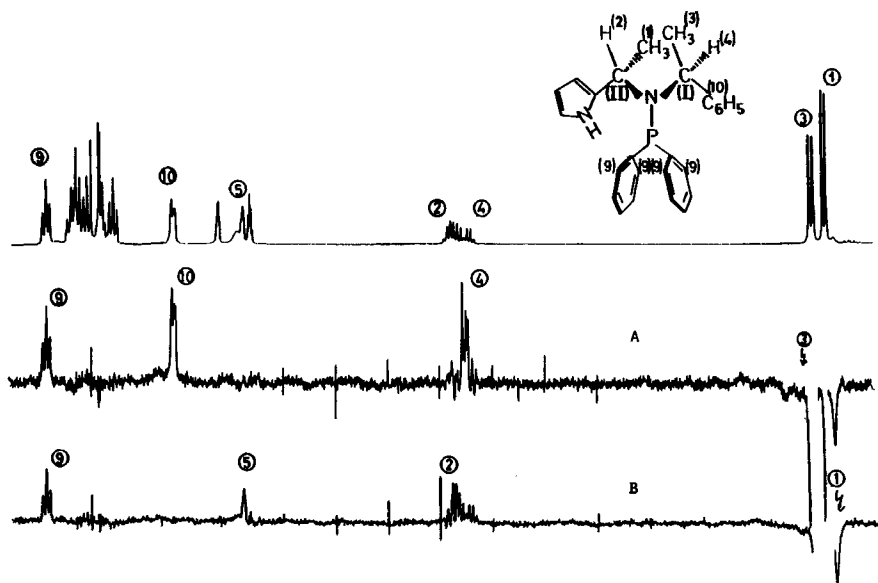


Abb. 1. NOE-Differenzspektren A und B des Liganden **10a** sowie ^1H -NMR-Spektrum von **10a**, gemessen in CDCl_3 (Bruker WM 250)

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **6**, **9**, **10** – **12**. Gerät Bruker WM 250 (Meßfrequenz 22.63 MHz). δ -Werte in ppm (i-TMS), Kopplungskonstanten in Hz

	CHCH_3	CHCH_3	Pyrrrol-C ^{a)}	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Phenyl-C	C_{ipso}	sonstige C
6	25.51 (s)	69.86 (s)	111.31 (s) 116.56 (s)	126.21 – 137.93	145.68 (s)	C(H) = N 149.48 (d) $^3J_{\text{PC}}$ 5.3
9	21.78 (d) $^3J_{\text{PC}}$ 18.2	58.01 (d) $^2J_{\text{PC}}$ 28.2	107.45 (s) 108.33 (s) 117.45 (s)	126.91 – 141.64	144.28 (d) $^3J_{\text{PC}}$ 2.3	CH_2 45.75 (d) $^2J_{\text{PC}}$ 10.6
10a	19.92 (d) $^3J_{\text{PC}}$ 1.8 22.79 (d) $^3J_{\text{PC}}$ 9.4	51.43 (d) $^2J_{\text{PC}}$ 5.9 53.48 (d) $^2J_{\text{PC}}$ 23.5	106.57 (s) 107.32 (s) 116.75 (s)	126.21 – 140.91	144.54 (d); $^3J_{\text{PC}}$ 3.5	–
11	24.03 (s)	56.35 (s)	110.70 (d) J_{PC} 1.8 110.87 (d) 124.53 (d) J_{PC} 7.0	126.66 – 137.88	145.50 (s)	CH_2 43.45 (d) $^3J_{\text{PC}}$ 12.9
12a	23.51 (d) $^4J_{\text{PC}}$ 4.7 24.31 (s)	48.76 (d) $^3J_{\text{PC}}$ 12.9 55.42 (s)	107.89 (d) J_{PC} 3.5 110.79 (s) 124.37 (d) J_{PC} 7.0	126.53 – 143.45	146.10 (s)	–

a) Restliche Pyrrrol-C-Atome im Phenylbereich.

Tab. 4. ^{31}P -NMR-Spektren der neuen Verbindungen **6**, **7**, **9**–**16**, **19**. Gerät Bruker WM 250 (Arbeitsfrequenz 101.25 MHz). δ -Werte in ppm; Tieffeldverschiebungen gegenüber dem Standard 85proz. H_3PO_4 (extern) haben positives Vorzeichen. Kopplungskonstanten in Hz; 0.2 M Lösungen in $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ (1 : 3)

	P – N(Pyrrol)	P – N(Amin)		P – N(Pyrrol)	P – N(Amin)	sonstige P
6	46.71 (s)	–	16	98.83 (d); $J_{\text{RhP}} 183.17^{\text{a}}$	–	–
7	46.81 (s)	–		103.33 (d); $J_{\text{RhP}} 183.22$		
9	–	45.58 (s)		–		
10a	–	41.16 (s)	19		78.27 (d); $J_{\text{RhP}} 159.0$	PF_6^- – 142.40 (sept); $J_{\text{PF}} 707.6$
11	37.49 (s)	–				
12a	36.39 (s)	–				
13	37.06 (s)	43.96 (s)				
14a	35.08 (d); $^3J_{\text{PP}} 4.0$	46.59 (d); $^5J_{\text{PP}} 4.0$				
15	–	47.08 (s)				

a) Hauptisomeres.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **10a** zeigt erwartungsgemäß P-C-Kopplungen zu den Methylkohlenstoffatomen der beiden Chiralitätszentren, jedoch keine P-C-Kopplungen zu Pyrrolkohlenstoffatomen. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **10a** und **12a**, die sich nur in der Position der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe unterscheiden, ergibt, daß im Aminstickstoff-phosphinierten **10a** beide Kohlenstoffatome der Methylgruppen und beide Kohlenstoffatome der Chiralitätszentren C^{I} und C^{II} ^{31}P -gekoppelt sind. Eine ^{31}P -Kopplung tritt außerdem auf zu C_{ipso} des Phenylrings an C^{I} . Im Pyrrolstickstoff-phosphinierten **12a** ist nur ein Methylkohlenstoffatom und das C-Atom des Chiralitätszentrums C^{II} phosphorgekoppelt. Ferner ist eine Phosphorkopplung zu zwei Pyrrolkohlenstoffatomen zu beobachten, nicht jedoch zu C_{ipso} des Phenylrings an C^{I} (Tab. 3).

Die Richtung der Phosphinierung in **9**–**14** (Pyrrolstickstoff, Aminstickstoff oder beide) ergibt sich eindeutig aus den ^{31}P -NMR-Spektren. Phosphinierung am Aminstickstoff führt zu einem Signal der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe zwischen 41 und 47 ppm, gemessen gegen ext. Standard 85proz. H_3PO_4 . Die Pyrrolstickstoff-phosphinierten Pyrrolamine dagegen sind an einer chemischen Verschiebung der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe zwischen 35 und 37 ppm zu erkennen (Tab. 4).

Die Pyrrolprotonen H^3 , H^4 , H^5 des Imins **6** ergeben ein ABCX-Spektrum mit $\text{X} = \text{P}$. Eine Computersimulation nach LAOCOON-LAME^{30,31)} liefert die in Tab. 2 angegebenen chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 2.8$, $^3J_{\text{H}^4, \text{H}^5} = 3.55$, $^4J_{\text{H}^3, \text{H}^5} = 1.55$, $^4J_{\text{P}, \text{H}^3} = 1.74$, $^4J_{\text{P}, \text{H}^4} = 0.79$, $^3J_{\text{P}, \text{H}^5} = 1.55$ Hz²²⁾.

Die Koordination der Liganden **6**, **9** (deprotoniert), **12** und **15** in den Komplexen **16**–**19** führt zu charakteristischen Veränderungen in den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren und, bedingt durch die ^{103}Rh -Kopplungen, zu zusätzlichen Aufspaltungen. So sind die ^1H -Signale der $\text{C}^{\text{I}}\text{CH}_3$ -, $\text{C}^{\text{I}}\text{H}$ - und Azomethin-Protonen in Komplex **16** deutlich tieffeldverschoben gegenüber dem freien Liganden **6** (Tab. 2). Die kleinen H_A , H_B -P-Kopplungen des Liganden **9** vergrößern sich von $^3J_{\text{H}_\text{A}, \text{P}} = 1.68$, $^3J_{\text{H}_\text{B}, \text{P}} = 1.65$ Hz bei der Bildung des Komplexes **17** auf $^3J_{\text{H}_\text{A}, \text{P}} = 22.3$, $^3J_{\text{H}_\text{B}, \text{P}} = 13.4$ Hz (Simulation nach LAOCOON-LAME^{22,30,31)}). Die bei der Komplexbildung auftretende Koordinationsverschiebung der ^{31}P -Signale nach tieferem Feld^{32,33)} ist mit 56.6 und 52.1 ppm (Hauptisomeres) bei Ligand **6**/Komplex **16** besonders ausgeprägt (Tab. 4).

Enantioselektive Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierungen wurden am Modellsystem Acetophenon/Diphenylsilan durchgeführt^{19,20)}. Der dabei entstehende Silylether wurde zu Phenylethanol hydroly-

siert. Umsatz und optische Induktion wurden bestimmt, wie beschrieben^{19,20}. Es wurden sowohl in-situ-Katalysatoren aus den optisch aktiven Liganden **6**–**15** und $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ als auch die isolierten Rh^{I} -Komplexe **16**–**19** eingesetzt. Dabei wurde der Einfluß des Verhältnisses von $[\text{Rh}]/\text{Ligand}$ bei konstantem $[\text{Rh}]/\text{Substrat}$ -Verhältnis, von $[\text{Rh}]/\text{Substrat}$ bei konstantem $[\text{Rh}]/\text{Ligand}$ -Verhältnis, der Reaktionstemperatur und des Lösungsmittels auf Umsatz und optische Induktion untersucht.

a) Einfluß des Rh:Ligand-Verhältnisses auf die optische Induktion

Die Ergebnisse der Hydrosilylierungsversuche, bei denen nur das Rh:Ligand-Verhältnis geändert wurde, sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan. Darstellung des Katalysators aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(1)/\text{Ligand}$ in Acetophenon/5 ml THF. Nach 5 min Zugabe von Diphenylsilan bei 0°C; langsames Aufwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur^{19,20}. Einfluß des Rh:Ligand-Verhältnisses

Nr.	Katalysator	$[\text{Rh}]/\text{Ligand}$	$[\text{Rh}]/\text{Acetophenon}$	Zeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)	Produkt-konfig.	<i>n</i> ^{a)}	Streuung (± % ee)
1	I/6	1:1–1:4.5	1:380	65	86.6	8.5	S	7	0.6
2	I/7	1:2–1:2.5	1:250	65	91.0	3.4	R	10	1.4
3	I/8	1:2–1:3	1:365	65	71.8	1.2	R	6	0.9
4	I/9	1:1.9–1:4.4	1:830	65	98.1	19.6	R	5	1.0
5	I/9	1:4.8–1:7.1	1:830	65	99.5	16.7	R	4	0.4
6	I/10a	1:1.5	1:880	65	84.1	6.8	R	2	0.5
7	I/10a	1:2	1:720	65	79.1	9.4	R	2	0.6
8	I/10a	1:3	1:720	65	81.1	10.4	R	2	0.5
9	I/10a	1:5	1:720	65	77.2	12.4	R	2	0.7
10	I/11	1:1	1:820	65	98.3	3.3	S	3	0.5
11	I/11	1:2–1:4	1:820	65	97.5	15.5	S	9	0.7
12	I/12	1:1.5	1:720	65	92.7	6.7	S	2	0.5
13	I/12	1:2–1:3	1:720	65	90.7	8.4	S	5	1.1
14	I/12	1:5–1:8	1:720	65	94.9	3.9	S	3	1.3
15	I/13	1:0.5–1:1	1:780	65	91.9	1.5	S	3	1.0
16	I/14	1:2	1:400	65	93.4	7.3	S	7	0.8
17	I/15 ^{b)}	1:5	1:670	65	99.6	4.4	R	4	0.7

a) *n* = Anzahl der Katalysen. – b) Ohne Lösungsmittel.

Mit dem Imin **6** als Ligand sind, unabhängig vom Rh:Ligand-Verhältnis, bei 87% Umsatz 8.5% optische Induktion erreichbar (Nr. 1). Dabei geben die letzten beiden Spalten von Tab. 5 die Anzahl der durchgeführten Katalysen und die Streuung der optischen Induktion an. Während mit den Liganden **7** und **8** die optische Ausbeute abfällt (Nr. 2, 3), werden mit Ligand **9** die höchsten Induktionen von 19.6% erreicht, die bei größerem Ligandenüberschuß etwas absinken (Nr. 4, 5). Im Gegensatz dazu steigen die optischen Induktionen bei Ligand **10a** mit zunehmendem Ligandenüberschuß kontinuierlich an (Nr. 6–9). Bei Ligand **11** erfolgt der Anstieg zwischen dem Molverhältnis 1:1 und 1:2 sprunghaft. Dies könnte mit einer einzähnigen Koordination von **11** erklärt werden (Nr. 10, 11). 2 mol Ligand sind erforderlich, um den vorhandenen Prokatalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ vollständig in den katalytisch aktiven Komplex zu überführen. Ligand **12** (88:12-Diastereomere ngemisch) ergibt bei einem Rh:Ligand-Verhältnis

von 1 : 2 bis 1 : 3 die besten optischen Induktionen; bei größeren und kleineren Verhältnissen fallen sie dagegen ab (Nr. 12 – 14). Mit den Liganden **13** und **15** sind nur geringe optische Ausbeuten erreichbar, mit Ligand **14** bis zu 7.3% ee (Nr. 15 – 17).

Die Produktkonfiguration wird durch Variation des Rh : Ligand-Verhältnisses in keinem Fall verändert. Katalysatoren, die die Liganden **9** und **11** enthalten, zeichnen sich durch raschen und vollständigen Umsatz aus.

Die Liganden **6** und **7** sollten beide zweizählig über P und N an Rhodium koordinieren. Der einzige Unterschied zwischen **6** und **7** besteht darin, daß am Azomethinkohlenstoff das H-Atom durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Da sich beide Liganden von (S)-(–)-1-Phenylethylamin ableiten, überrascht es, daß bei der Katalyse mit [Rh(COD)Cl]₂(I)/**6** im Produkt mit 8.5% ee die (S)-Konfiguration bevorzugt wird, während I/**7** mit 3.4% ee (R)-Phenylethanol ergibt (Tab. 5, Nr. 1, 2). Ein ähnlicher Wechsel der Produktkonfiguration war bereits bei in-situ-Katalysatoren aus I und den Iminen **1** und **2** beobachtet worden und mit einer Änderung der Konformation des 1-Phenylrestes als Folge der Wechselwirkung mit den H- bzw. CH₃-Substituenten am benachbarten N erklärt worden^{19–21}.

Interessant ist ein Vergleich der Katalysen mit den Liganden **9**, **11** und **13**. Während der Aminstickstoff-phosphinierte Ligand **9** mit 15 – 20% ee (R)-Phenylethanol ergibt (Nr. 4, 5), entsteht bei Einsatz des Pyrrolstickstoff-phosphinierten Liganden **11** mit 15.5% ee (S)-Phenylethanol (Nr. 11). Bei den Katalysen mit Ligand **13**, der an beiden Stickstoffatomen phosphiniert ist, heben sich die beiden entgegengesetzten Einflüsse intramolekular weitgehend auf, so daß mit 1.5% ee fast keine Selektivität übrigbleibt (Nr. 15). Ähnliche Ergebnisse erbringen die Katalysen mit den Liganden **10** und **12**. Das Aminstickstoff-phosphinierte **10** und das Pyrrolstickstoff-phosphinierte **12** ergeben (R)- bzw. (S)-Phenylethanol mit vergleichbaren Induktionen (Nr. 7, 13). Über die Richtung der Phosphinierung von **3** und **4** kann damit die Stereoselektivität gesteuert werden. Der P(C₆H₅)₂-Substituent am Aminstickstoff begünstigt die Bildung von (R)-(+)-1-Phenylethanol, am Pyrrolstickstoff von (S)-(–)-1-Phenylethanol, wobei der letztere Effekt meist etwas überwiegt (Nr. 15, 16). Auch das Aminstickstoff-phosphinierte Pyridinderivat **15** paßt sich mit der (R)-Produktkonfiguration in diese Reihe ein (Nr. 17).

b) Einfluß des Katalysator: Substrat-Verhältnisses auf die optische Induktion

Tab. 6 enthält die Ergebnisse der Hydrosilylierungen, bei denen das Rh:Substrat-Verhältnis variiert wurde.

Im System I/**6** sinkt die optische Ausbeute bei Vergrößerung des Rh:Substrat-Verhältnisses von 1 : 150 bis 1 : 2400 bei verringertem Umsatz von 10.3 auf 6.4% ee ab (Nr. 1 – 3). Auch für die in-situ-Katalysatoren I/**12** und I/**14** ist eine solche Abnahme bei Verminderung der Katalysatorkonzentration zu beobachten (Nr. 7, 8, 10, 11). Für die Systeme I/**8**, I/**9**, I/**11** und I/**13** dagegen bleiben die optischen Induktionen über größere Konzentrationsbereiche unverändert (Nr. 4 – 6, 9). Bei Variation des Katalysator: Substrat-Verhältnisses tritt keine Änderung der Produktkonfiguration ein, wie dies bei anderen in-situ-Katalysatoren festgestellt worden war³³.

Die Hydrosilylierungen mit den isolierten Komplexen **16**, **17** und **19** erbrachten im Vergleich zu den in-situ-Katalysatoren aus I und den entsprechenden Liganden **6**, **9**, **15**

geringere optische Ausbeuten bei gleicher Produktkonfiguration (Nr. 12–14, vergleiche Tab. 5, Nr. 1, 4, 17). Mit den isolierten Komplexen können ohne Aktivitätsverlust mehrere Tausend Katalysezyklen durchgeführt werden, mit **17** zum Beispiel 3500 (Nr. 13).

Tab. 6. Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan. Darstellung des Katalysators aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(\text{I})/\text{Ligand}$ bzw. Einsatz isolierter Rh-Komplexe in Acetophenon/5 ml THF. Nach 5 min Zugabe von Diphenylsilan bei 0°C; langsames Aufwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur^{19,20}. Einfluß des Rh: Substrat-Verhältnisses

Nr.	Katalysator	[Rh]/Lig.	[Rh]/Subst.	Zeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)	Produktkonfig.	<i>n</i> ^{a)}	Streuung (± % ee)
1	1/6	1:2	1:150–1:215	65	88.8	10.3	<i>S</i>	4	0.3
2	1/6	1:2	1:260–1:830	65	83.2	8.7	<i>S</i>	5	0.4
3	1/6	1:2	1:1100–1:2400	65	73.5	6.4	<i>S</i>	2	0.3
4	1/8	1:2	1:210–1:490	65	80.1	1.0	<i>R</i>	5	0.7
5	1/9	1:2	1:360–1:925	65	98.7	19.3	<i>R</i>	5	0.8
6	1/11	1:2	1:720–1:1670	65	98.3	14.4	<i>S</i>	5	1.3
7	1/12a	1:2	1:260	65	91.9	10.4	<i>S</i>	1	—
8	1/12a	1:2	1:480–1:720	65	95.3	8.5	<i>S</i>	2	0
9	1/13	1:1	1:640–1:925	65	91.9	1.5	<i>S</i>	2	0.4
10	1/14a,b	1:2	1:400	65	93.4	7.3	<i>S</i>	1	—
11	1/14a,b	1:2	1:540–1:560	65	89.6	5.3	<i>S</i>	2	0.3
12	16	—	1:980–1:1390	65	75.2	4.4 ^{b)}	<i>S</i>	3	0.1
13	17	—	1:3580	65	93.0	7.2	<i>R</i>	2	0.2
14	19	—	1:1450	65	90.0	3.1	<i>R</i>	4	0.3

a) *n* = Anzahl der Katalysen. — b) Ohne Lösungsmittel.

c) Einfluß der Temperatur auf die optische Induktion

Die Ergebnisse der Hydrosilylierungen, bei denen die Temperatur und das Lösungsmittel verändert wurden, sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Bei Hydrosilylierungen mit **1/6**-Katalysatoren steigt die optische Ausbeute mit abnehmender Temperatur von 10.5 auf 16.3% ee bei –30°C an (Nr. 1, 2). Eine weitere Temperaturerniedrigung auf –50°C verlangsamt zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, erhöht jedoch die optische Ausbeute nicht mehr wesentlich (Nr. 3). Im Gegensatz zu **1/6** nimmt bei den Hydrosilylierungen mit dem **1/9**-System die optische Ausbeute bei sinkender Temperatur ab (Nr. 4–6). Geht man vom Lösungsmittel THF zu Benzol über, so fällt für den Katalysator **1/6** unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen die optische Ausbeute von 10.5 auf 6.4% ee (Nr. 1, 7). Acetonitril oder THF/Methanol-Mischungen als Lösungsmittel führen zu ähnlich niedrigen optischen Induktionen bei stark fallendem Umsatz (Nr. 8, 9). Auch bei Hydrosilylierungen ohne Lösungsmittel werden die hohen Umsätze und Induktionen im Lösungsmittel THF nicht erreicht (Nr. 10). Bei allen Temperatur- und Lösungsmittelvariationen ändert sich die Konfiguration des bevorzugt gebildeten Produkts nicht.

Bei der Darstellung des Komplexes **16**, der Ligand **6** enthält, wurde auch eine kleine Menge eines (COD)Rh-Komplexes isoliert, in dem das deprotonierte Imin **1** komplex gebunden ist²⁰. Die Bildung dieses Phosphor-freien Komplexes setzt die Spaltung der P–N-Bindung in **6** voraus. Es mußte daher geprüft werden, ob auch während der kataly-

Tab. 7. Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon mit 3.4 ml Diphenylsilan. Darstellung des Katalysators aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(1)/\text{Ligand}$ in Acetophenon/Lösungsmittel. Nach 5 min Zugabe von Diphenylsilan bei der aufgeführten Temperatur; langsames Aufwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur^{19,20}. Einfluß der Temperatur

Nr.	Katalysator	[Rh]/Lig.	[Rh]/Subst.	Temp. (°C)	Zeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)	Lösungsmittel	Produktkonfig.	Anzahl der Katalysen	Streuung (± % ee)
1	1/6	1:2	1:215	0→20	65	80.0	10.5	5 ml THF	S	4	0.3
2	1/6	1:2	1:260	-30 ^{a)}	65	91.4	16.3	5 ml THF	S	4	0.5
3	1/6	1:2	1:220	-50 ^{a)}	89	78.9	16.9	5 ml THF	S	4	0.8
4	1/9	1:3	1:360	0→20	65	97.5	18.5	5 ml THF	R	1	—
5	1/9	1:3	1:350	-20→20	65	98.6	6.3	5 ml THF	R	3	0.8
6	1/9	1:3	1:350	-40→20	65	99.4	4.4	5 ml THF	R	2	1.0
7	1/6	1:2	1:160-1:550	0→20	65	88.0	6.4	5 ml Benzol	S	6	1.2
8	1/6	1:2	1:155-1:190	0→20	65	26.3	6.6	5 ml Acetonitril	S	6	1.3
9	1/6	1:2	1:225-1:300	0→20	65	15.3	3.7	3 ml THF/ 2 ml Methanol	S	3	3.3
10	1/6	1:2	1:210-1:370	0→20	65	65.5	4.6	—	S	6	0.9

a) Konstante Reaktionstemperatur.

lytischen Hydrosilylierungen eine solche Bindungsspaltung eintritt oder nicht. Eine Spaltung der P–N-Bindung sollte sich an einer Zeitabhängigkeit der optischen Ausbeute zu erkennen geben, da die Phosphor-freien Liganden in Rh-Katalysatoren andere optische Induktionen als die Phosphor-haltigen ergeben²⁰. Dazu wurden Proben eines Ansatzes nach Tab. 6, Nr. 1 nach 1 h (75.8% Umsatz), 2 h (86.1% Umsatz), 3 h (90.3% Umsatz) und 46 h (93.8% Umsatz) aufgearbeitet. Die optischen Ausbeuten des gebildeten 1-Phenylethanol lagen in allen Fällen zwischen 10.5 und 11% ee. Eine Spaltung der P–N-Bindung während der Katalyse ist damit auszuschließen.

Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß eine nicht vollständige Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol außer durch eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit auch durch die Bildung des Silylenolethers $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{OSi}(\text{H})\text{Ph}_2$ bedingt sein kann, der bei der Hydrolyse Acetophenon rückbildet^{20, 34–36}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Operationen bis auf die Aufarbeitung der Hydrosilylierungen wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Analytische Daten, Schmelzpunkte, Drehwerte und ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR-Spektren der Liganden **6**–**15** und der Komplexe **16**–**19** siehe Tab. 1–4 und 8.

Darstellung der Liganden **6**–**15**

6, 7: 2.59 g (12.9 mmol) **1**²⁰ bzw. 2.73 g (12.9 mmol) **2**²⁰ werden in 200 ml Ether zusammen mit 1.30 g (12.9 mmol) NEt_3 bei -40°C vorgelegt. 2.84 g (12.9 mmol) Chlordiphenylphosphan in 50 ml Ether werden im Verlauf von 30 min bei -40°C zugetropft (weißer Niederschlag). Danach läßt man langsam auf Raumtemp. kommen und kocht 2 h unter Rückfluß. Die Reaktionsmischung wird über eine mit 5 cm Al_2O_3 beschickte Fritte filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das farblose ölige Rohprodukt wird an Al_2O_3 mit Petrolether/Ether (4:1) chromatographiert, wobei zur Verfolgung der Chromatographie vom Eluat mehrere Dünnschichtchromatographien an Al_2O_3 -DC-Platten mit dem gleichen Laufmittelgemisch gemacht werden. Mit Hilfe einer UV-Lampe kann man die Elution des Hauptprodukts zwischen Verunreinigungen geringer Menge verfolgen. Umkristallisieren aus Petrolether/Ether (4:1) liefert **6** in farblosen Kristallen. Produkt **7** ist ein farbloses Öl.

8: Darstellung wie bei **6, 7** beschrieben unter Verwendung der entsprechenden Molmenge von Dichlorphenylphosphan, jedoch ohne Rückflußkochen und Chromatographie. Nach mehrmaligem Umfällen aus Petrolether/Ether (4:1) erhält man ein farbloses Öl, das i. Vak. aufschäumt und erstarrt.

9, 10: 1.17 g (5.85 mmol) **3**²⁰ bzw. 1.25 g (5.85 mmol) **4**²⁰ werden mit 1.18 g (11.7 mmol) NEt_3 bei -40°C in 100 ml Ether vorgelegt. Innerhalb 1 h tropft man 2.58 g (11.7 mmol) Chlordiphenylphosphan in 50 ml Ether bei -40°C zu, läßt auf Raumtemp. kommen und kocht 2 h unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren über 5 cm Kieselgel erhält man **9** und **10a, b** als farblose Öle. **9** wird über SiO_2 chromatographiert. Mit Ether/Petrolether (1:1) wird als 1. Zone reines **9** eluiert. Die anschließende Elution von Verunreinigungen kann durch DC (Petrolether/Ether 1:1 als Laufmittel) erkannt werden.

10a, b kristallisiert aus Ether/THF (2:1) in Form farbloser Kristalle. Eine viermalige Wiederholung der Kristallisation liefert optisch reines **10a**.

11–**14**: Die Lösung von 1.40 g (6.99 mmol) **3**²⁰ bzw. 1.50 g (6.99 mmol) **4**²⁰ in 100 ml Ether wird auf -78°C gekühlt und mit 8.74 ml (13.98 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt.

Tab. 8. Namen und analytische Daten der Liganden 6–15 und Komplexe 16–19

Verbindung	Summenformel Molmasse	Analyse			
		C	H	N	Cl
(S)-{[1-(Diphenylphosphino)-2-pyrrolyl]methyl- α -methylbenzolmethanamin (6)}	C ₂₅ H ₂₃ N ₂ P Ber. 382.5 Gef. 382 ^{a)}	Ber. 78.51 Gef. 78.53	6.06 6.10	7.32 7.24	
(S)-{2-[1-(Diphenylphosphino)-2-pyrrolyl]ethyliden}- α -methylbenzolmethanamin (7)	C ₂₆ H ₂₅ N ₂ P Ber. 396.5 Gef. 396 ^{a)}	Ber. 78.77 Gef. 78.45	6.36 6.67	7.07 6.90	
Phenylbis{2-[[1-(S)-1-phenylethyl-imino]methyl]-1-pyrrolyl}-phosphan (8)	C ₃₂ H ₃₁ N ₄ P Ber. 502.6 Gef. 502 ^{a)}	Ber. 76.47 Gef. 76.03	6.22 6.39	11.15 11.02	
(S)-N-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin (9)	C ₂₅ H ₂₅ N ₂ P Ber. 384.5 Gef. 384 ^{b)}	Ber. 78.10 Gef. 77.75	6.55 6.65	7.29 7.10	
(S)-N-(Diphenylphosphino)- α -methyl-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin (10a, b)	C ₂₆ H ₂₇ N ₂ P Ber. 398.5 Gef. 398 ^{b)}	Ber. 78.37 Gef. 78.24	6.78 6.58	7.03 6.92	
(S)-1-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin (11)	C ₂₅ H ₂₅ N ₂ P Ber. 384.5 Gef. 384 ^{b)}	Ber. 78.10 Gef. 77.89	6.55 6.80	7.29 7.12	
(S)-1-(Diphenylphosphino)- α -methyl-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin (12a, b)	C ₂₆ H ₂₇ N ₂ P Ber. 398.5 Gef. 398 ^{b)}	Ber. 78.37 Gef. 78.45	6.78 6.50	7.03 6.92	
(S)-N,1-Bis(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin (13)	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ P ₂ Ber. 568.6 Gef. 568 ^{b)}	Ber. 78.15 Gef. 78.26	6.03 6.47	4.93 4.57	
(S)-N,1-Bis(diphenylphosphino)- α -methyl-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin (14a, b)	C ₃₈ H ₃₆ N ₂ P ₂ Ber. 582.7 Gef. 582 ^{b)}	Ber. 78.33 Gef. 78.78	6.23 6.54	4.81 4.56	
(S)-N-(Diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-2-pyridinmethanamin (15)	C ₂₆ H ₂₅ N ₂ P Ber. 396.5 Gef. 396 ^{b)}	Ber. 78.77 Gef. 78.32	6.36 6.46	7.07 6.73	
Bis{(S)-[[1-(Diphenylphosphino)-2-pyrrolyl]methyl- α -methylbenzolmethanamin-N,P]}rhodium-chlorid (16)	C ₅₀ H ₄₆ ClN ₄ P ₂ Rh Ber. 903.3 Gef. 867 ^{c)}	Ber. 66.49 Gef. 66.17	5.13 5.28	6.20 6.50	3.93 3.75
(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[(S)-N-(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin-N,P]rhodium (17)	C ₃₃ H ₃₆ N ₂ PRh · C ₄ H ₈ O Ber. 666.7 Gef. 594 ^{d)}	Ber. 66.62 Gef. 66.89	6.65 6.33	4.20 4.14	
(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[(S)-1-(diphenylphosphino)- α -methyl-N-(1-phenylethyl)-2-pyrrolmethanamin-N,P]rhodium-chlorid (18)	C ₃₄ H ₃₉ ClN ₂ PRh · 4 C ₄ H ₈ O Ber. 933.5 Gef. 609 ^{e)}				
(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[(S)-N-(diphenylphosphino)-N-(1-phenylethyl)-2-pyridinmethanamin-N,P]rhodium-hexafluorophosphat (19)	C ₃₄ H ₃₇ F ₆ N ₂ P ₂ Rh Ber. 752.5 Gef. 607 ^{f)}	Ber. 54.27 Gef. 53.77	4.96 5.07	3.72 3.70	

^{a)} FD-Massenspektrum, in Ether. – ^{b)} FD-Massenspektrum, in THF. – ^{c)} FD-Massenspektrum, in Aceton, Kation von 16. – ^{d)} FD-Massenspektrum, in THF, Molekülmasse ohne Solvat-THF. – ^{e)} FD-Massenspektrum, in THF, Kation von 18. – ^{f)} FD-Massenspektrum, in Aceton, Kation von 19.

Nach 30 min Rühren bei -78°C tropft man in 1 h 3.08 g (13.98 mmol) Chlordiphenylphosphan in 50 ml Ether zu (weißer Niederschlag). Danach läßt man in Verlauf mehrerer Stunden auf Raumtemp. kommen und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren über 5 cm Kieselgel chromatographiert man an SiO_2 . Mit Petrolether/Ether (6:1) erhält man eine lange Zone, die in zwei Fraktionen geschnitten wird. Mit dem Auffangen der zweiten Fraktion, die reines **11** bzw. **12a,b** enthält, wird begonnen, wenn entsprechend DC kein diphosphiniertes Produkt **13** bzw. **14a,b** mehr enthalten ist. Die erste Fraktion besteht aus einem Gemisch der einfach phosphinierten Verbindungen **11** bzw. **12a,b** und der zweifach phosphinierten Verbindungen **13** bzw. **14a,b**. Die Gemische lassen sich mittels präparativer Flüssigkeitschromatographie an drei hintereinandergeschalteten Merck-Lobar-Fertigsäulen Größe B (310/25 mm) (Lichroprep Si 60 40–63 μm) mit Petrolether/Ether (100:8) unter Lichtausschluß in zwei Zonen trennen. Ein UV-Detektor, geschaltet zwischen Auslauf der dritten Säule und Auffanggefäß, ermöglicht bei $\lambda = 254\text{ nm}$ ein präzises Erkennen der beiden Zonen. Man erhält **13** und **14a,b** als farblose Öle, die i. Vak. aufschäumen und erstarren. Nach nochmaliger Chromatographie ist bei **14a,b** das $(-)$, $_{578}$ -drehende Diastereomere **14a** auf 90% optische Reinheit angereichert. **11** kristallisiert bei -20°C aus Ether/THF (2:1) in Form farbloser Kristalle aus. **12a,b** ist ein farbloses Öl, das, nochmals an SiO_2 mit Petrolether/Ether (6:1) chromatographiert, ein Verhältnis **12a**:**12b** von 82:18 aufweist.

15: 1.47 g (6.92 mmol) **5**²⁰⁾ werden zunächst mit 4.3 ml (6.92 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) zu einer dunkelroten Lösung umgesetzt, wie für **11**–**14** beschrieben. Beim Filtrieren über 5 cm Kieselgel entfärbt sich die tiefrote Suspension. Die Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 mit Petrolether/Ether (2:1) wurde mittels DC verfolgt. In der ersten Zone laufen Verunreinigungen voraus; die zweite Zone besteht aus reinem **15**, das nach Abziehen des Lösungsmittels als farbloses Öl anfällt.

16: Die Lösung von 246.6 mg (0.50 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 764.9 mg (2.00 mmol) **6** in 20 ml THF wird 30 min unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Umkristallisation aus Aceton liefert ein orangefarbenes mikrokristallines Pulver. Zur Umwandlung in das PF_6 -Salz wird die Lösung von **16** in Ethanol mit einer ethanolischen NH_4PF_6 -Lösung versetzt. Rotorangefarbene Kristalle fallen aus.

17: Die Lösung von 49.3 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 153.8 mg (0.40 mmol) **9** in 10 ml THF wird 2 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung verfärbt sich von zunächst Gelb über Rotorange nach Tiefrot. Chromatographie an SiO_2 liefert mit Toluol eine rot-orangefarbene Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Öl. Umkristallisation aus THF ergibt gelbe Kristalle.

18: Die Lösung von 49.3 mg (0.10 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 159.4 mg (0.40 mmol) **12a,b** in 10 ml THF wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Die zunächst gelbe Lösung wird dunkelrot. Beim Abkühlen auf -20°C fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der, aus THF umkristallisiert, orangefarbene Kristalle ergibt.

19: Die Lösung von 125.6 mg (0.25 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und 396.5 mg (0.53 mmol) **15** in 10 ml Methanol wird 30 min gerührt. Bei Zugabe einer Lösung von 81.5 mg (0.50 mmol) NH_4PF_6 in 5 ml Methanol fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach 1 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit 2 ml Methanol gewaschen und getrocknet.

1) 22. Mitteil.: H. Brunner und W. Miehling, J. Organomet. Chem. **275**, C17 (1984).

2) H. B. Kagan in Comprehensive Organometallic Chemistry (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 8, S. 463, Pergamon Press, Oxford 1982.

3) K. Hanaki, K. Kashiwabara und J. Fujita, Chem. Lett. **1978**, 489.

4) K. Kashiwabara, K. Hanaki und J. Fujita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2275 (1980).

5) H. Brunner und W. Rambold, Angew. Chem. **85**, 1118 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1013 (1973).

- 6) *M. Fiorini, G. M. Giongo, F. Marcati und W. Marconi*, *J. Mol. Catal.* **1**, 451 (1975/76).
- 7) *M. Fiorini, G. M. Giongo und F. Marcati*, *J. Mol. Catal.* **3**, 385 (1977/78).
- 8) *W. Beck und H. Menzel*, *J. Organomet. Chem.* **133**, 307 (1977).
- 9) *G. Pracejus und H. Pracejus*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3497.
- 10) *H. Brunner und J. Doppelberger*, *Chem. Ber.* **111**, 673 (1978).
- 11) *M. Fiorini, F. Marcati und G. M. Giongo*, *J. Mol. Catal.* **4**, 125 (1978).
- 12) *M. Fiorini und G. M. Giongo*, *J. Mol. Catal.* **5**, 303 (1979).
- 13) *K. Onuma, T. Ito und A. Nakamura*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3163.
- 14) *K. Onuma, T. Ito und A. Nakamura*, *Chem. Lett.* **1979**, 905.
- 15) *K. Onuma, T. Ito und A. Nakamura*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2012 (1980).
- 16) *K. Onuma, T. Ito und A. Nakamura*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2016 (1980).
- 17) *M. Fiorini und G. M. Giongo*, *J. Mol. Catal.* **7**, 411 (1980).
- 18) *R. Keat, L. Murray und D. S. Rycroft*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1503.
- 19) *H. Brunner und G. Riepl*, *Angew. Chem.* **94**, 369 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 377 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 769.
- 20) *H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl*, *Chem. Ber.* **117**, 1330 (1984).
- 21) *H. Brunner*, *Angew. Chem.* **95**, 921 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 897 (1983).
- 22) *H. Weber*, Dissertation, Universität Regensburg 1984.
- 23) *R. Benn, J. Klein, A. Ruffinska und G. Schroth*, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1595 (1981).
- 24) *R. Benn, A. Ruffinska und G. Schroth*, *J. Organomet. Chem.* **217**, 94 (1981).
- 25) *H. Brunner, G. Agrifoglio, R. Benn und A. Ruffinska*, *J. Organomet. Chem.* **217**, 365 (1981).
- 26) *H. Brunner, G. Riepl, R. Benn und A. Ruffinska*, *J. Organomet. Chem.* **253**, 93 (1983).
- 27) *J. Kowalewski*, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **12**, 81 (1982).
- 28) *T. A. Albright*, *Org. Magn. Reson.* **8**, 489 (1976).
- 29) *J. Thompson, W. Keeney, W. F. Reynolds und M. C. Baird*, *J. Organomet. Chem.* **40**, 205 (1972).
- 30) *C. W. Haigh*, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **4**, 311 (1971).
- 31) *A. A. Bothner-By und S. Castellano*, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
- 32) *D. A. Slack, I. Greveling und M. C. Baird*, *Inorg. Chem.* **18**, 3125 (1979).
- 33) *H. Brunner und A. F. M. M. Rahman*, *Chem. Ber.* **117**, 710 (1984).
- 34) *J. F. Peyronel, J. C. Fiaud und H. B. Kagan*, *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 320; (M) **1980**, 4057.
- 35) *N. C. Payne und D. W. Stephan*, *Inorg. Chem.* **21**, 182 (1982).
- 36) *J. Bones und J. Hetflejs*, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **41**, 2264 (1976).

[281/84]