

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) 335–342
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 09871

Untersuchungen zum Mechanismus der Rhodium(I)- katalysierten Hydrogen-Transfer-Reaktion von sekundären Alkoholen auf Imine

Hans-Albert Brune *, Josef Unsin, Reinhard Hemmer und Monika Reichhardt

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Februar 1989)

Abstract

The results of a series of systematically performed experiments form the basis for a model that elucidates the catalytic cycle of the hydrogen transfer reaction from 2-propanol to imines forming secondary amines in the presence of Wilkinson's catalyst.

Zusammenfassung

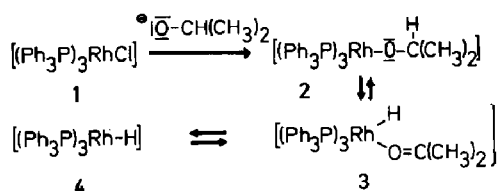
Aus den Ergebnissen einer Reihe systematisch angelegter Experimente wird ein Modell über den Katalyse-Zyklus für die Hydrogen-Transfer-Reaktion von 2-Propanol auf Imine zu sekundären Aminen unter Katalyse mit dem Wilkinson-Katalysator abgeleitet.

Sekundäre Alkohole können als Wasserstoff-Donatoren fungieren und unter geeigneter Katalyse homoatomare und auch heteroatomare Mehrfachbindungen hydrieren [1–8]; sie werden dadurch zu Ketonen dehydriert. In diesem Zusammenhang untersuchten wir kürzlich systematisch die Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung von *N*-Alkyl- bzw. *N*-Aryliminen [9]. Geht man hierbei von Ketiminen unsymmetrischer Ketone aus, so resultieren – als racemische Gemische – chirale sekundäre Amine. Wir haben versucht, diese Hydrierung in geeigneter Weise [10,11] enantioselektiv durchzuführen. Dabei stellten wir allerdings fest, daß zur planmäßigen Realisierung einer solchen optischen Induktion im Hinblick auf Katalysator-Typ und Reaktionsmedium experimentell gesicherte Informationen über den molekularen Verlauf der Wasserstoff-Übertragung erforderlich sind. Die bisher bekannten spärlichen und weitgehend hypothetischen Aussagen hierüber sind widersprüchlich [12,13]. Aus diesem Grunde haben wir eine systematische Untersuchung über den Mechanismus des Katalyse-Zyklus durchgeführt. Der Verlauf der Untersuchungen

ist im Schema 1 veranschaulicht, das gleichzeitig die Ergebnisse der Experimente und Überlegungen zusammenfaßt.

Die Wasserstoff-Übertragung von sekundären Alkoholen auf Azomethine wird durch den "Wilkinson-Katalysator", Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) (**1**) [10,12–14] katalysiert. Der Komplex erreicht jedoch erst nach Zusatz von Natriumhydroxid oder -alkoholat volle katalytische Aktivität [12–14]. Es wurde vermutet, daß er sich unter diesen Bedingungen zunächst in das Hydridotris(triphenylphosphan)rhodium(I) (16-Elektronen-Konfiguration) umwandelt, das dann – gegebenenfalls nach Abdissoziation von Triphenylphosphan – die eigentliche katalytisch aktive Spezies bildet.

Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir zunächst zur Katalyse der Wasserstoff-Übertragung außer Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium(I) selbst solche Derivate dieses Komplexes eingesetzt, deren elektronische Eigenschaften durch Einführung von Elektronen-Akzeptoren (CF_3 , F) bzw. mesomer-fungierenden Donatoren (CH_3O) in die *para*-Positionen der Phenyl-Ringe modifiziert waren. Alle Komplexe waren für die Wasserstoff-Übertragung von Isopropanol auf *N*-Phenyl-4-(*t*-butyl)cyclohexanimin katalytisch inaktiv [15*]. Sie erreichten erst nach Zusatz von zur Katalysator-Menge äquimolaren Anteilen von Natrium-isopropanolat volle Aktivität. Wir folgerten aus diesen Experimenten, daß zunächst in **1** der Chloro-Ligand durch das Isopropanolat-Anion zu **2** substituiert wird.

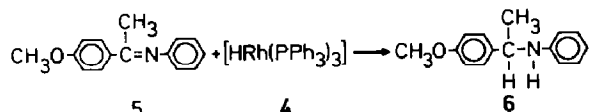


Solche Alkoxytris(triphenylphosphan)rhodium(I)-Komplexe sind – wie z. B. im *t*-Butoxytris(triphenylphosphan)rhodium(I) [16] – dann isolierbar, wenn das zum Zentralatom β -ständige Atom keinen Wasserstoff trägt. Ist dagegen β -ständiger Wasserstoff vorhanden, tritt 1,3-Hydridverschiebung ein [16]. Aus **2** entsteht dadurch Aceton-hydridotris(triphenylphosphan)rhodium(I) (**3**) [17*], das sich unter Abdissoziation des koordinativ nur schwach gebundenen Acetons zum Hydridotris(triphenylphosphan)rhodium(I) (**4**) stabilisieren kann. **4** ist kurzfristig stabil und wurde daher direkt synthetisiert; es katalysiert – jedoch bereits ohne das Erfordernis einer voraufgehenden Aktivierung – direkt die Wasserstoff-Übertragung. Statt Hydridotris(triphenylphosphan)rhodium(I) kann man auch das als Konsequenz seiner 18-Elektronen-Konfiguration wesentlich stabilere und weniger sauerstoff-empfindliche Hydridotetrakis(triphenylphosphan)rhodium(I) einsetzen, das in Lösung im Rahmen eines Dissoziationsgleichgewichtes Hydridotris(triphenylphosphan)rhodium(I) bildet [18,19]. Wir nehmen an, daß dieser Komplex selbst oder eine weitere aus ihm durch nochmalige Abdissoziation von Triphenylphosphan [18,19] resultierende koordinativ stark ungesättigte Verbindung die katalytisch aktive Spezies ist. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde eine Lösung von **4** in Dioxan mit

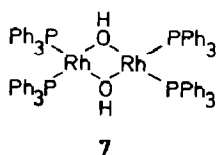
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

überschüssigem *N*-Phenyl- α -(4-methoxyphenyl)ethanimin (**5**) in Abwesenheit von Isopropanol auf 100 °C [20*] erhitzt; dabei entstand – nach Zugabe der zum Katalysator äquimolaren Menge Wasser (s. u.) – die zu **4** genau äquimolare Menge des Hydrierungsproduktes α -(4-Methoxyphenyl)ethyl-phenyl-amin (**6**):

Gl. 2:

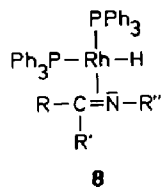


Das Produkt konnte jedoch nur dann isoliert werden, wenn eine zu **4** äquimolare Menge Wasser zugefügt wurde. Gleichzeitig dazu bildete sich eine orange-farbener Niederschlag, dessen Moleküle – nach Umkristallisation und Einkristall-Züchtung – durch Röntgenstrukturanalyse als μ, μ' -Dihydroxy-bis-bis(triphenylphosphan)rhodium(I) (**7**) [21] identifiziert wurden:

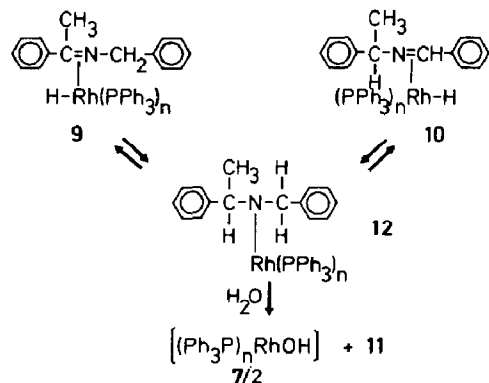
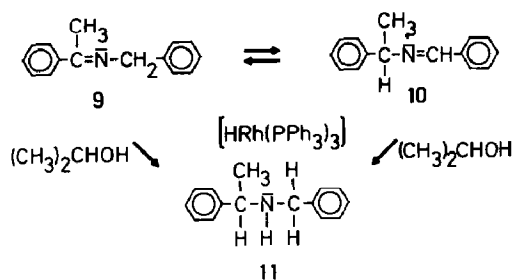


7 enthielt die gesamte Menge des in Form von **4** eingesetzten Rhodiums; es wirkt seinerseits ebenfalls als aktiver Katalysator für die Wasserstoff-Übertragung. Wurde einem der Gl. 2 analogen Ansatz aus überschüssigem Imin **5**, Katalysator und Wasser in Dioxan nach dem Erhitzen, Bildung des der Katalysatormenge äquimolaren Anteils desamins **6** und des Komplexes **7** nachträglich überschüssiges Isopropanol zugefügt, so wurde das noch unumgesetzte Imin **5** nachträglich nahezu vollständig zum Amin **6** hydriert.

Aus dem stufenweisen Reaktionsverlauf, der katalytischen Aktivität von **7** und seiner Struktur mit zwei Triphenylphosphan-Liganden pro Rhodium folgern wir – ausgehend von **4** – folgenden weiteren Verlauf der Katalyse: In **4** wird ein Triphenylphosphan-Ligand durch die Imin-Doppelbindung unter Bildung von **8** substituiert:



Dabei kann die Koordination der C=N-Doppelbindung entweder über ihr π -Elektronenpaar als π -Komplex oder über den nicht-bindenden Elektronenzustand am Stickstoff als σ -Komplex erfolgen. Da solche Imin-Komplexe vom Typ **8** nicht isoliert werden konnten, ließen wir zum Nachweis der Existenz einer solchen Bindungsbeziehung im Verlauf der Katalyse die beiden Imine **9** und **10** separat in Gegenwart von Hydridotris(triphenylphosphan)rhodium(I) bzw. von Hydridotetra-kis(triphenylphosphan)rhodium(I) mit Isopropanol reagieren; dabei entstand aus **9** und **10** das gleiche Amin **11**:



Ließ man dagegen den Katalysator in Abwesenheit von Isopropanol mit **9** oder **10** reagieren, so bildete sich von beiden Seiten ein Gleichgewicht zwischen **9** und **10** aus, das allerdings weitgehend auf der Seite von **10** lag; unter diesen Bedingungen katalysiert also der Katalysator die Einstellung des Gleichgewichtes $\mathbf{9} \rightleftharpoons \mathbf{10}$.

Angesichts der prinzipiellen Reversibilität der Hydridwanderung vom Zentralatom auf den Liganden und umgekehrt schließen wir aus diesen Ergebnissen auf eine Zwischenstufe vom Typ **12**, die unter Wanderung jeweils des links oder rechts vom Stickstoff stehenden Benzyl-Wasserstoffs zum Rhodium wieder in den Imin-Komplex von **9** oder **10** umgelagert wird oder bei Anwesenheit von Wasser zum Amin **11** und zum Komplex **7** hydrolysiert wird.

Wurde schließlich separat synthetisiertes **7** in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphan in Isopropanol erhitzt, bildete sich – je nach dem Verhältnis Triphenylphosphan: **7** Hydridotris- bzw. -tetrakis(triphenylphosphan)rhodium(I) [**23**] zurück.

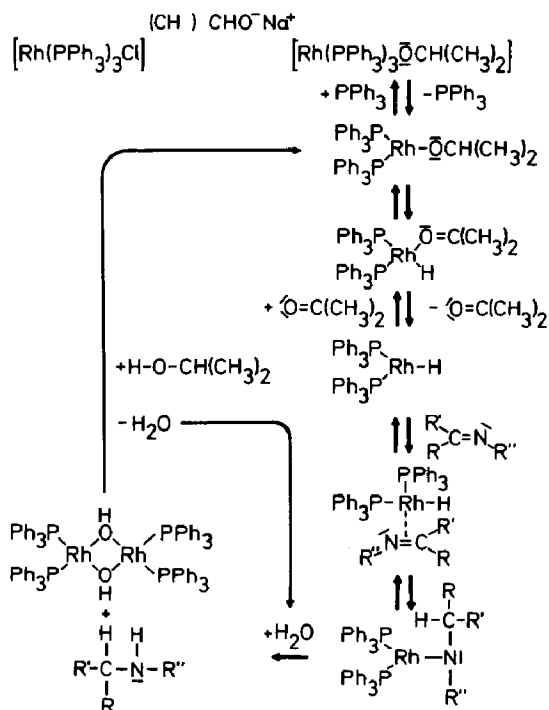
Auf der Basis dieser experimentellen Ergebnisse erscheint uns der in Schema 1 zusammengefaßte Mechanismus für die Wasserstoff-Übertragung von Isopropanol auf das Imin-System unter Katalyse durch den Wilkinson-Katalysator begründet.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [**22**].

Reaktionen und Synthesen

N-Phenyl-4-(*t*-butyl)-cyclohexanimin (4-*t*-Butylcyclohexanonanil). 10.0 g (64.8 mmol) 4-*t*-Butylcyclohexanon und 4.0 ml (43.9 mmol) Anilin wurden mit 24 g



Schema 1

Molekularsieb (4 Å) 72 h bei Raumtemp. in 25 ml Benzol gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand rektifiziert. Ausb. 6.9 g (69%); Sdp. 85%/0.1 Torr; Schmp. 49°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 1.08–2.87 (kompl. m der 9- $\text{H}_{\text{Cyclohexan}}$); 6.50–7.50 (kompl. m der $5\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 8.6/9.0/5.0 (ber. 9/9/5). Massenspektrum (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV): M^+ $m/e = 229$ (ber. 229). Analyse: Gef.: C, 83.79; H, 10.16; N, 6.08. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ (229.37) ber.: C, 83.78; H, 10.11; N, 6.11%.

Hydrierung von *N*-Phenyl-4-(*t*-butyl)-cyclohexanimin. 4 Proben von je 100 mg (0.44 mmol) *N*-Phenyl-4-(*t*-butyl)cyclohexanimin wurden in 20 ml Isopropanol mit jeweils 6.2 mg ($8.6 \cdot 10^{-3}$ mol) **1** und 31.0 mg (0.07 mmol) Tris(4-trifluormethylphenyl)phosphan [24], 21.1 mg (0.07 mmol) Tris(4-fluorphenyl)phosphan [24], 17.5 mg (0.07 mmol) Triphenylphosphan bzw. 23.6 mg (0.07 mmol) Tris(4-methoxyphenyl)phosphan [24] 60 min auf 80°C erhitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war keine Produktbildung beobachtbar. Anschließend wurde jeder Probe 1.0 ml (0.08 mmol) einer aus Natriumhydrid und Isopropanol hergestellten Natriumisopropanolat/Isopropanol-Mischung zugespritzt und erneut erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe die Bildung von 4-*t*-Butylcyclohexyl-phenyl-amin nachgewiesen. Zur Herstellung der authentischen Probe wurden 4.00 g (17.4 mmol) *N*-Phenyl-4-*t*-butyl-cyclohexanimin in 40 ml Dioxan mit 10.0 ml Isopropanol in Gegenwart von 22 mg (0.02 mmol) Hydridotris(triphenylphosphan)-rhodium(I) 6 h auf 90°C erhitzt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde zunächst durch Kugelrohr-Destillation (85°C/0.1 Torr) gereinigt. Dann wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Petrolether bei -30°C die beiden entstandenen Isomeren getrennt. Ausb. 0.75 g (19%) Phenyl-*[trans-e,e-4-t-butylcyclohexyl]*-amin: Schmp. 97°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3440, 3410

($\nu[\text{N-H}]$, $\nu[\text{N-H}_{\text{H-Brücke}}]$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 400 MHz): 0.82 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 0.50–1.20 (kompl. m; 2- H_{ax} , 3- H_{ax} , 4- H_{ax}); 1.63 (d; 3- H_{eq} ; $^2J[3-\text{H}_{eq}, 3-\text{H}_{ax}] = 9.5$ Hz); 2.01 (d; 2- H_{eq} ; $^2J[2\text{H}_{eq}, 2-\text{H}_{ax}] = 11.0$ Hz); 2.96 (t,t; 1- H_{ax} ; $^3J[1-\text{H}_{ax}, 2-\text{H}_{ax}] = 10.3$ Hz); 3.07 (s; Austausch mit D_2O ; NH); 6.48 (m; 2 *ortho*- H_{aromat}); 6.73 (m; 1 *para*- H_{aromat}); 7.18 (m; 2 *meta*- H_{aromat}). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 ; Identifizierung durch "Off-Resonance"): $\delta = 52.19$ (C(1)); 34.03 (C(2), C(2')); 26.51 (C(3), C(3')); 47.89 (C(4)); 32.30 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 27.73 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); *N*-Phenyl: 147.94 (C(1)); 113.43 (C(2), C(2')); 129.48 (C(3), C(3')); 117.06 (C(4)). MS (EI): $M^+ m/e = 231$ (ber. 231). Analyse: Gef.: C, 83.09; H, 10.93; N, 5.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$ (231.38) ber.: C, 83.05; H, 10.89; N, 6.05%.

Phenyl-[cis-e,a-4-t-butylcyclohexyl]-amin. Ausb. 0.94 g (23%); Schmp. 39°C. IR (KBr): 3420 (br; $\nu[\text{N-H}]$). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 ; 400 MHz): 0.80 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 0.86 (t; 4- H_{ax} ; $^3J[4-\text{H}_{ax}, 3-\text{H}_{ax}] = 11.7$ Hz); 1.01 (q,d; 3- H_{ax} , 3'- H_{ax} ; $^3J[3-\text{H}_{ax}, 2-\text{H}_{eq}] = 3.2$ Hz; $^2J[3-\text{H}_{ax}, 3-\text{H}_{eq}] \approx ^3J[3-\text{H}_{ax}, 2-\text{H}_{ax}] \approx ^3J[3-\text{H}_{ax}, 4-\text{H}_{ax}] \approx 13$ Hz); 1.25 (t,t; 2- H_{ax} , 2'- H_{ax} ; $^2J[2-\text{H}_{ax}, 2-\text{H}_{eq}] \approx ^3J[2-\text{H}_{ax}, 3-\text{H}_{ax}] \approx 13$ Hz; $^3J[2-\text{H}_{ax}, 1-\text{H}_{eq}] \approx ^3J[2-\text{H}_{ax}, 3-\text{H}_{eq}] \approx 4$ Hz); 1.36 (3- H_{eq} , 3'- H_{eq} ; $^2J[3-\text{H}_{eq}, 3-\text{H}_{ax}] = 12.5$ Hz); 1.81 (2- H_{eq} , 2'- H_{eq} ; $^2J[2-\text{H}_{eq}, 2-\text{H}_{ax}] = 13.9$ Hz); 3.42 (s; D_2O -Austausch, N-H); 3.45 (t; 1- H_{eq} ; $^3J[1-\text{H}_{eq}, 2-\text{H}_{ax}] = 2.9$ Hz); 6.49 (m; 2 *ortho*- H_{aromat}); 6.73 (m; 1 *para*- H_{aromat}); 7.16 (m; 2 *meta*- H_{aromat}). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 46.85 (C(1)); 30.50 (C(2), C(2')); 21.69 (C(3), C(3')); 48.06 (C(4)); 32.47 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 27.54 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); Phenyl-C: 147.83 (C(1)); 113.57 (C(2), C(2')); 129.51 (C(3), C(3')); 129.15 (C(4)). MS (EI): $M^+ m/e = 231$ (ber. 231). Analyse: Gef.: C, 83.14; H, 10.84; N, 6.15. $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}$ (231.38) ber.: C, 83.05; H, 10.89; N, 6.05%.

Hydrierung von N-Phenyl- α -(4-methoxyphenyl)ethanimin in Abwesenheit von Isopropanol. 135 mg (0.60 mmol) *N*-Phenyl- α -(4-methoxyphenyl)ethanimin (**5**) wurden unter Zusatz von 0.2 ml Wasser in 20 ml Dioxan mit 233 mg (0.20 mmol) **4** auf 90°C erhitzt; das Reaktionsverhalten wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Vergleich der Intensität des $\text{CH}_3\text{-C=N}$ -Signals im Imin ($\delta = 2.18$ ppm) mit demjenigen der $\text{CH}_3\text{-CH-N}$ -Gruppe im entstandenen Amin ($\delta = 1.50$ ppm) kontrolliert. Nach 15 min waren 30% des Imins (91%, bezogen auf eingesetztes Hydrid **4**), nach 30 min 32% des Imins (96%, bezogen auf eingesetztes Hydrid **4**) zum α -(4-Methoxyphenyl)ethylphenylamin (**6**) [**9**] hydriert; weiteres Erhitzen änderte das Ergebnis nicht mehr. Anschließend wurden 0.4 mmol Isopropanol zugefügt, das Reaktionsgemisch wurde wiederum erwärmt; nach weiteren 30 min waren 90% des eingesetzten Imins hydriert.

Synthese von μ, μ' -Dihydroxy-bis-bis(triphenylphosphan)rhodium(I) (7). 140 mg (0.62 mmol) *N*-Phenyl- α -(4-methoxyphenyl)ethanimin (**5**) wurden mit 240 mg (0.21 mmol) **4** unter Zusatz von 0.15 ml Wasser 45 min in 15 ml Dioxan auf 90°C erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand (151 mg; 96%) in 6 ml Benzol gelöst. Im Verlauf von 3 Wochen kristallisierten orangefarbige Kristalle von **7** aus. Ausb. 40 mg (26%). IR (KBr): 3440 (br; $\nu[\text{O-H}]$). Analyse: Gef.: C, 69.79; H, 5.29. $\text{C}_{84}\text{H}_{74}\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$ (1445.45) ber.: C, 69.81; H, 5.16%. Endgültige Identifizierung durch Röntgen-Strukturanalyse [**21**].

Nachweis der Umwandlung von 7 zu Hydridotris- bzw. -tetrakis(triphenylphosphan)rhodium(I). 100 mg **7** wurden mit 60 mg (0.23 mmol) Triphenylphosphan und 8.0 ml Isopropanol 1.5 h lang auf 80°C erhitzt. Das IR-Spektrum des nach Abzug des Lösungsmittels verbliebenen kristallinen Rückstandes zeigte bei 2158 cm^{-1} die Rh-H-Valenzschwingungsfrequenz [**23**].

Nachweis der katalytischen Aktivität von 7. 135 mg (0.60 mmol) *N*-Phenyl- α -(4-methoxyphenyl)ethanimin (**5**) wurden (ohne Zusatz von Wasser!) in 20 ml absol. Dioxan mit 0.2 ml Isopropanol und 100 mg **7** auf 90 °C erhitzt. Nach 15 min hatten sich (¹H-NMR-spektroskopisch an den CH₃-C=N- und CH₃-CH-N-Signalen kontrolliert) 24% **5**, nach 60 min 79% **5** zu **6** umgesetzt.

Synthese von N-Benzyl- α -phenylethanimin (9). 3.0 ml (25.7 mmol) Acetophenon wurden mit 6.0 ml Benzylimin und 26 g Molekularsieb (4 Å) 18 h bei 20 °C in 20 ml Benzol gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde zunächst bei 90 °C/0.1 Torr rektifiziert und das Destillat dann aus Petrol-ether umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (39%); Schmp. 42 °C. IR (KBr): 1634 (ν [C=N]); 763, 732 (γ [C-H_{aromat.}]). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 2.27 (t; CH₃; *E*-Isomer; ⁵*J* = 0.8 Hz); 2.36 (t; CH₃; *Z*-Isomer; ⁵*J* = 1.3 Hz); 4.43 (nicht voll aufgelöstes q; CH₂; *Z*); 4.71 (q; CH₂; *E*); 7.14–8.08 (kompl. m der 10H_{aromat.}); Verh. *E/Z* = 95/5; gem. Int.-Verh. 2.9 (*E + Z*)/0.1/1.8/10.0 (ber. 3/2(*E + Z*)/10). MS (EI): *M*⁺ *m/e* = 209 (ber. 209). Analyse: Gef.: C, 85.96; H, 7.22; N, 6.70. C₁₅H₁₅N (209.29) ber.: C, 86.08; H, 7.22; N, 6.69%.

N-[α -(Phenyl)ethyl]-phenylmethanimin (10). 4.8 ml (47.2 mmol) Benzaldehyd wurden 1 h bei 20 °C in 10 ml absol. Ethanol mit 3.0 ml (23.5 mmol) α -Methylbenzylamin gerührt. Destillation bei 80 °C/0.1 Torr. Ausb. 4.3 g (87%) **9**. IR (Film): 1645 (ν [C=N]); 757 (γ [C-H_{aromat.}]). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 1.56 (d; CH₃-CH; ³*J* = 6.3 Hz); 4.51 (q; CH₃-CH; ³*J* = 6.3 Hz); 7.04–8.05 (kompl. m der 10H_{aromat.}); 8.36 (s; =CH-); gem. Int.-Verh. 3.0/1.0/10.3/0.9 (ber. 3/1/10/1). MS (EI): *M*⁺ *m/e* = 209 (ber. 209). Analyse: Gef.: C, 85.96; H, 7.16; N, 6.74. C₁₅H₁₅N (209.4) ber.: C, 86.08; H, 7.22; N, 6.69%.

Benzyl-[α -(phenyl)ethyl]-amin (11). Gemeinsames Hydrierungsprodukt von **8** bzw. **9**, hergestellt als authentische Verbindung aus 0.520 g (2.48 mmol) **8** bzw. (0.540 g (2.58 mmol) **9** und 0.120 g (3.15 mmol) LiAlH₄ in 30 ml absol. Diethylether; 12 h bei 35 °C. Nach der Hydrolyse bei 0 °C wurde das Produkt **10** bei 90 °C/0.05 Torr rektifiziert. Ausb. 0.430 g (80%). IR: 3400 (ν [N-H], breit). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.35 (d; CH₃-CH; ³*J* = 6.8 Hz); 1.70 (s; Austausch mit D₂O; NH); 3.60 (s; CH₂); 3.79 (q; CH₃-CH; ³*J* = 6.8 Hz); 7.07–7.55 (kompl. m der 10H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 3.0/1.0/3.0 (CH₂ + CH)/10.6 (ber. 3/1/(2 + 1)/10). Analyse: Gef.: C, 85.18; H, 7.99; N, 6.64. C₁₅H₁₇N (211.31) ber.: C, 85.26; H, 8.10; N, 6.63%.

Reversible Isomerisierung zwischen 9 und 10. 85 mg (0.40 mmol) **9** wurden in 15.0 ml Dioxan 2 h mit 112 mg (0.10 mmol) [RhH(PPh₃)₄] auf 105 °C erhitzt; Ergebnis 48% **10**. 100 mg (0.48 mmol) **10** wurden 1 h in Dioxan mit 29 mg (0.025 mmol) [RhH(PPh₃)₄] auf 100 °C erhitzt; Ergebnis 11% **9**.

Hydrierung von 9 bzw. 10 zu 11 durch Hydrogen-Transfer. 160 mg (0.76 mmol) **9** wurden mit 27 mg (0.023 mmol) [RhH(PPh₃)₄] und 5.0 ml Isopropanol in 10.0 ml Dioxan 3 h auf 90 °C erhitzt; Ergebnis: Entstehung von 64% **11**.

165 mg (0.790 mmol) **10** wurden mit 27 mg (0.023 mmol) [RhH(PPh₃)₄] und 5.0 ml Isopropanol in 10.0 ml Dioxan 3 h auf 90 °C erhitzt; Ergebnis: Entstehung von 61% **11**.

Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für großzügige Förderung.

Literatur

- 1 E.A. Braude und R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3544.
- 2 R.T. Arnold und C.J. Collins, *J. Am.Chem. Soc.*, 61 (1939) 1407.
- 3 Y. Sasson und G.L. Rempel, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 4133.
- 4 E.A. Braude, R.P. Linstead, K.R.H. Wooldridge und P.W.D. Mitschel, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3595.
- 5 K. Kindler und W. Peschke, *Liebigs. Ann. Chem.*, 497 (1932) 193.
- 6 K. Kindler und K. Lührs, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 227.
- 7 J.S. Shekoyan, G.V. Varnakova, V.N. Krutij, K.J. Karpeiskajy und V.Z. Sharf, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.*, (1975) 2911; engl. 2700.
- 8 F. Martinally, G. Mestroni, A. Camus und G. Zassinovich, *J. Organomet.Chem.*, 220 (1981) 383.
- 9 H.-A. Brune, J. Unsin, R. Hemmer, M. Reichardt und G. Schmidtberg, *Synthesis*, (1989), im Druck.
- 10 H. Bachus, Dissertation, Univ. Ulm, 1987.
- 11 W. Geiger, Dissertation, Univ. Ulm, 1988.
- 12 V.Z. Sharf, L.Kh. Freidlin, J.S. Portyakova und V.M. Krutij, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.*, (1979) 1414; engl. 1324.
- 13 R. Grigg, T.R.B. Mitchell und N. Tongpenyai, *Synthesis*, (1981) 442.
- 14 J. Unsin, Dissertation, Univ. Ulm, 1987.
- 15 *N*-Phenyl-4-*t*-butylcyclohexanimin ist – weil keine *E, Z*-Isomerie auftreten kann – eine einheitliche Verbindung, die über die *t*-Butylgruppe ebenso wie ihr Hydrierungsprodukt leicht und eindeutig durch ¹H-NMR-Spektroskopie kinetisch verfolgt werden kann.
- 16 W. Kein, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 179.
- 17 Diese Hydridverschiebung ist reversibel; so kann auch Aceton in die Metall–Wasserstoff-Bindung von **4** unter Bildung von **3** inserieren.
- 18 S.H. Strauss und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3069.
- 19 D. Beupere, L. Madjo, R. Ungan und P. Bauer, *J. Mol. Catal.*, 18 (1983) 73.
- 20 Dioxan kann zwar ebenfalls in Gegenwart eines entsprechend wirksamen Katalysators als Wasserstoff-Donator fungieren (es wird dabei zu Dioxen dehydriert), diese Reaktion setzt jedoch erst oberhalb 160 °C ein.
- 21 H.-A. Brune, R. Hemmer, J. Unsin, K. Holl und U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 487.
- 22 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 221.
- 23 H. Ahmad, J.J. Levison, S.D. Robinson und M.F. Uttley, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 45.
- 24 H.-A. Brune, M. Falck, G. Schmidtberg, H.G. Alt und R. Hemmer, *Chem. Ber.*, 117 91984) 2791, 2803.