

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, 122 [1]. Synthese von Palladium(II)-Schiff-Base-Komplexen – intramolekulare Wechselwirkungen

Optically Active Transition Metal Complexes, 122 [1]. Synthesis of Palladium(II) Complexes with Schiff Base Ligands – Intramolecular Interactions

Henri Brunner, Markus Niemetz, and Manfred Zabel

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-93053 Regensburg, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Brunner.

E-mail: henri.brunner@chemie.uni-regensburg.de

Z. Naturforsch. **55 b**, 145–154 (2000); eingegangen am 25. Oktober 1999

Schiff Bases, Palladium(II) Complexes, Diastereomers, Crystal Structure

Imines of salicylaldehyde and 2,6-diformyl-*p*-cresol have been used as ligands in palladium(II) complexes. Enantiomerically pure ligands give enantiomerically pure complexes, racemic ligands give racemates and *meso*-forms. Differences between the respective isomers of the ligands within the complexes and between the diastereomers of the complexes were investigated. Crystal structure analyses established the *trans* configuration at the metal center.

Einleitung

Die Substanzklasse der von Salicylaldehyd abgeleiteten Schiff-Basen ist für den Einsatz in der Katalyse interessant. Vorteil der Liganden ist ihre einfache Synthese, leichte Variierbarkeit und Stabilität gegen Oxidation. Sie finden seit längerer Zeit bei der Cu-katalysierten enantioselektiven Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoalkanen Anwendung [2, 3] und neuerdings auch bei der Mn-katalysierten enantioselektiven Epoxidierung von Olefinen [4]. Der Pd(II)-Komplex von (*R*)-1-Phenylethylsalicylaldimin **R-1H** wurde bei der Acetoxylierung von Alkenen in Allylstellung getestet [5], und Cu(II)-Komplexe mit den optisch aktiven Liganden **1H** - **3H** dienten als Katalysatoren für enantioselektive Michael-Additionen [6].

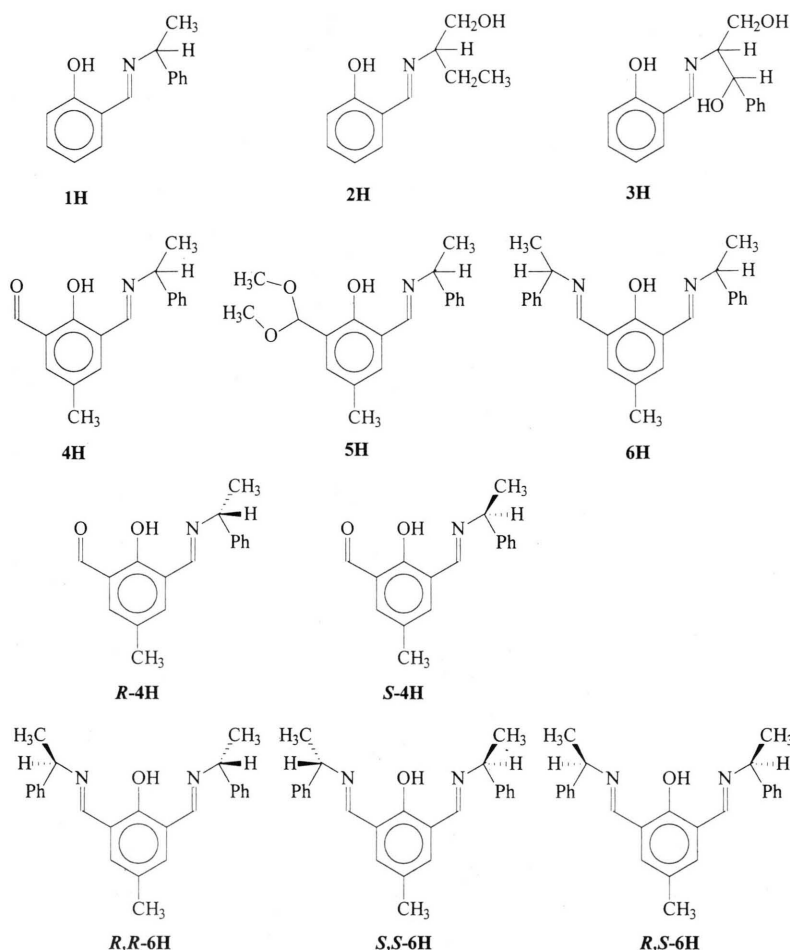
In der Regel enthalten Katalysatoren optisch reine Liganden, die meist aus Naturprodukten oder durch Racematspaltung erhalten werden. Eine interessante Variante ist die Enantiomerentrennung an chiralen Säulen. Koppelt man ein optisch reines Salicylaldimin an eine stationäre Phase, so ergibt sich mit einem Metall, das zwei Liganden binden kann, und dem racemischen Gemisch eines anderen Salicylaldimins ein Austauschsystem, mit dem es gelingen könnte, das racemische Gemisch der Schiff-

Base und damit das in ihr enthaltene Amin zu trennen. Als Modell dafür sollen Palladium(II)-Komplexe mit zwei Salicylaldiminato-Liganden untersucht werden. Von Bedeutung sind dabei die Wechselwirkungen der beiden Schiff-Basen im Komplex und die sich daraus ergebenden Unterschiede zwischen stereoisomeren Verbindungen.

Synthese neuer Schiff-Basen

Neben den bekannten Verbindungen **1H** [7], **2H** und **3H** [8] wurden die von 2,6-Diformyl-*p*-kresol abgeleiteten Schiff-Basen **4H** - **6H** synthetisiert (Schema 1).

Die Darstellung von 2,6-Diformyl-*p*-kresol erfolgt ausgehend von 4-Methylphenol [9]. Nach zweifacher Hydroxymethylierung mittels Formaldehyd in wäßriger Lösung wird die phenolische OH-Gruppe mit Tosylchlorid geschützt. Anschließend werden die beiden Hydroxylgruppen der Seitenketten zum Dialdehyd oxidiert. Die Schutzgruppe wird entfernt, und man erhält das Produkt als bräunlich-gelbe Nadeln. Zur Synthese der mono- bzw. dikondensierten Schiff-Basen **4H** - **6H** wurden 2,6-Diformyl-*p*-kresol und 1-Phenylethylamin wie für Anilinderivate beschrieben in Methanol mehrere Stunden am Rückfluß gekocht [10]. Dabei ent-



Schema 1. Verwendete Schiff-Basen.

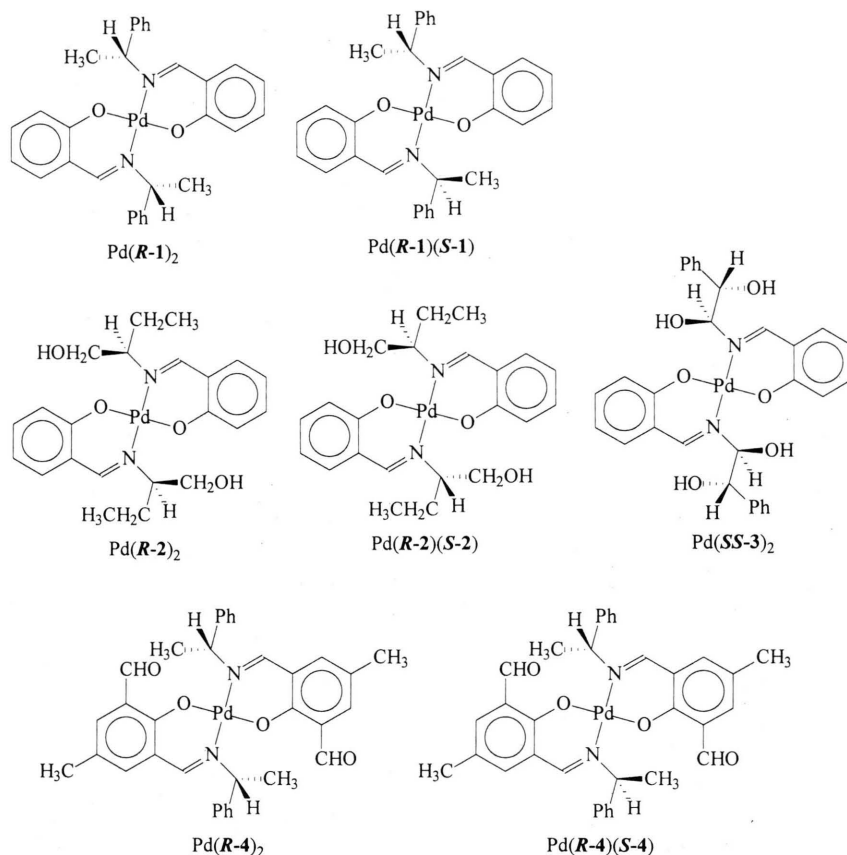
Schema 2. Synthetisierte Schiff-Basen auf Basis von 2,6-Diformyl-*p*-kresol.

standen hochviskose, dunkelrote Öle, die sich im FD-Massenspektrum als Substanzmischung erwiesen (auch bei Verkürzung der Reaktionszeit, Zugabe von Na₂SO₄ als Trockenmittel, Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur oder Katalyse mittels *p*-Toluolsulfonsäure). Die Rohprodukte konnten weder durch Umkristallisation noch durch Extraktion gereinigt werden. Das Massenspektrum zeigt neben höheren Polymeren hauptsächlich zwei Verbindungen mit den Massen 313 und 371. Der Massenpeak bei 371 stammt von der dikondensierten Schiff-Base **6H** und der bei 313 vom Acetal **5H**, das unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen aus der monokondensierten Spezies **4H** im Lösungsmittel Methanol entsteht.

Die Erstkondensation zur Verbindung **4H** wird durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen der OH-Gruppe und den Aldehydgruppen begünstigt [11]. Die Zweitkondensation besitzt die-

sen Vorteil nicht mehr, so daß die Acetalbildung gegenüber der Iminbildung bevorzugt abläuft. Da es sich sowohl bei der Acetalisierung als auch bei der Iminbildung um Kondensationen handelt, kann man die Reaktion auch durch Zugabe von Trockenmitteln nicht zugunsten des Imins verschieben. Daher müssen zur Umgehung dieser Nebenreaktion Alkohole als Lösungsmittel vermieden werden. Verwendet wurde Methylchlorid, in dem sich 2,6-Diformyl-*p*-kresol gut löst.

(*R*)-1-Phenylethylamin ergibt bei der Synthese die optisch reinen Liganden **R-4H** bzw. **R,R-6H** (Schema 2). Der Einsatz von racemischem 1-Phenylethylamin führt bei **4H** zum Racemat **R-4H/S-4H**, bei **6H** zu einer Mischung von Racemat (**R,R-6H/S,S-6H**) und *meso*-Form (**R,S-6H**). Dies äußert sich bei **6H** am deutlichsten an den ¹H-NMR-Signalen der Methylgruppen des Iminrests. Es treten zwei getrennte Dubletts bei 1.62 und 1.64 ppm auf.



Schema 3. Pd(II)-Schiff-Ba-
se-Komplexe der Liganden
1H - **4H**. Abgebildet sind je-
weils nur eine optisch reine
Verbindung und die *meso*-
Form.

Durch Vergleich mit dem Spektrum von **R,R-6H** kann das Signal bei 1.64 ppm dem Racemat **R,R-6H/S,S-6H** und das bei 1.62 ppm der *meso*-Form **R,S-6H** zugeordnet werden.

Komplexierung der Liganden **1H** - **4H** mit Palladium(II)

Die Bissalicylaldiminatopalladium(II)-Komplexe (Schema 3) werden dargestellt, indem man die jeweiligen Liganden, Palladium(II)-chlorid und Natriumhydroxid in wäßrigem Methanol bei Raumtemperatur einen Tag rühren läßt. Nach Einengen des Lösungsmittels scheiden sich die Komplexe der Liganden **2H** - **4H** pulverförmig ab.

Bei Einsatz der optisch reinen Liganden entstehen die Komplexe $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{1})_2$, $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{2})_2$, $\text{Pd}(\mathbf{SS}\text{-}\mathbf{3})_2$ und $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{4})_2$. Verwendet man die racemischen Liganden **1H**, **2H** und **4H**, so bilden sich zusätzlich zu den racemischen Gemischen der Komplexe die *meso*-Formen $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{1})(\mathbf{S}\text{-}\mathbf{1})$, $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{2})(\mathbf{S}\text{-}\mathbf{2})$ und $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{4})(\mathbf{S}\text{-}\mathbf{4})$. Im Vergleich zu den freien Liganden

verschieben sich in den ^1H -NMR-Spektren der optisch reinen Komplexe die Signale der Protonen des Phenolatrings zu niedrigeren, die der H-Atome des Iminrests zu höheren δ -Werten. Neben dem Iminproton ist der Effekt für das H-Atom am chiralen Zentrum am stärksten.

Wie die Röntgenstrukturanalysen von $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{1})_2$, $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{1})(\mathbf{S}\text{-}\mathbf{1})$, $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{2})_2$ und $\text{Pd}(\mathbf{SS}\text{-}\mathbf{3})_2$ (Abb. 1 und 2) zeigen, liegen die Komplexe erwartungsgemäß *trans*-verknüpft vor. Da eine *cis*-Koordination von Salicylaldiminaten in Pd-Komplexen nur bei verbrückten Liganden, die sich von Diaminen ableiten, bekannt sind [12], kann man auch bei den anderen Komplexen von einer *trans*-Anordnung der Liganden ausgehen.

Bei $\text{Pd}(\mathbf{R}\text{-}\mathbf{2})_2$ (Abb. 1) neigen sich die Salicylreste gegenläufig um etwa 6° bzw. 12° von der Palladiumebene weg. Die OH-Gruppe des einen Liganden bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom O1 des anderen Liganden aus ($\text{O21-H21} = 0.84 \text{ \AA}$, $\text{H21}\cdots\text{O1} = 1.81 \text{ \AA}$, $\text{O21}\cdots\text{O1} = 2.63 \text{ \AA}$, $\text{O21-H21-O1} = 168.0^\circ$). Die Hydroxylgruppe der

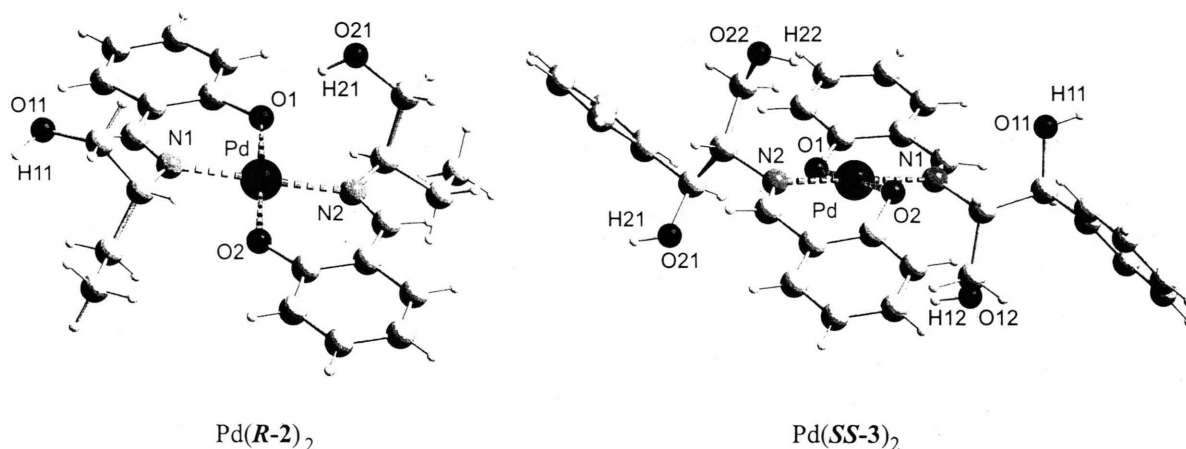


Abb. 1. Kristallstrukturen von Pd(**R-2**)₂ (links) und Pd(**SS-3**)₂ (rechts). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Pd(**R-2**)₂: Pd-O1 = 1.98 Å, Pd-N1 = 2.04 Å, Pd-O2 = 1.99 Å, Pd-N2 = 2.03 Å, O1-Pd-N1 = 92.35°, O1-Pd-O2 = 179.01°, O1-Pd-N2 = 87.88°, N1-Pd-O2 = 88.62°, N1-Pd-N2 = 178.27°, O2-Pd-N2 = 91.16°. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Pd(**SS-3**)₂: Pd-O1 = 2.00 Å, Pd-N1 = 2.03 Å, Pd-O2 = 2.00 Å, Pd-N2 = 2.05 Å, O1-Pd-N1 = 89.42°, O1-Pd-O2 = 179.11°, O1-Pd-N2 = 92.78°, N1-Pd-O2 = 90.09°, N1-Pd-N2 = 177.81°, O2-Pd-N2 = 87.74°.

Tab. 1. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung^a der Strukturen von Pd(**R-2**)₂ und Pd(**SS-3**)₂.

	Pd(R-2) ₂	Pd(SS-3) ₂
Summenformel	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄ Pd	C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₆ Pd
Molekulargewicht	490.88	647.02
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Kristallfarbe, -form	durchscheinend gelbe Prismen	durchscheinende Prismen
Kristallgröße [mm ³]	0.16 × 0.12 × 0.12	0.24 × 0.20 × 0.12
<i>a</i> [Å]	10.5249(8)	9.5257(5)
<i>b</i> [Å]	8.9520(8)	11.2515(5)
<i>c</i> [Å]	12.0618(9)	25.8199(13)
α, β, γ [°]	90, 111.317(7), 90	90, 90, 90
<i>V</i> [Å ³]	1058.70(16)	2767.3(2)
<i>Z</i>	2	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.540	1.553
<i>F</i> (000)	504	1328
μ [mm ⁻¹]	0.907	0.720
2θ-Bereich [°]	4.82 bis 52.00	3.94 bis 51.10
<i>h, k, l</i> -Bereiche	-12 bis 12, -11 bis 11, -14 bis 14	-11 bis 10, -13 bis 13, -30 bis 31
Zahl der Reflexe	9736	11120
Zahl der unabhängigen Reflexe	4149	5114
Zahl der beobachteten Reflexe, <i>I</i> > 2σ _{<i>i</i>}	3765	4430
Flack-Parameter	-0.06(2)	-0.02(2)
Absorptionskorrektur	keine	keine
LS-Parameter	262	370
Δρ _{min} , Δρ _{max} [e·Å ⁻³]	-0.443, 0.427	-0.315, 0.331
<i>R</i> ₁ ^b	0.0225	0.0265
<i>wR</i> ₂ ^b	0.0388	0.0392
Qualität des Fits	0.922	0.875

^a STOE-IPDS Diffraktometer: Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71069 Å), 123 K; ^b für alle unabhängigen Reflexe.

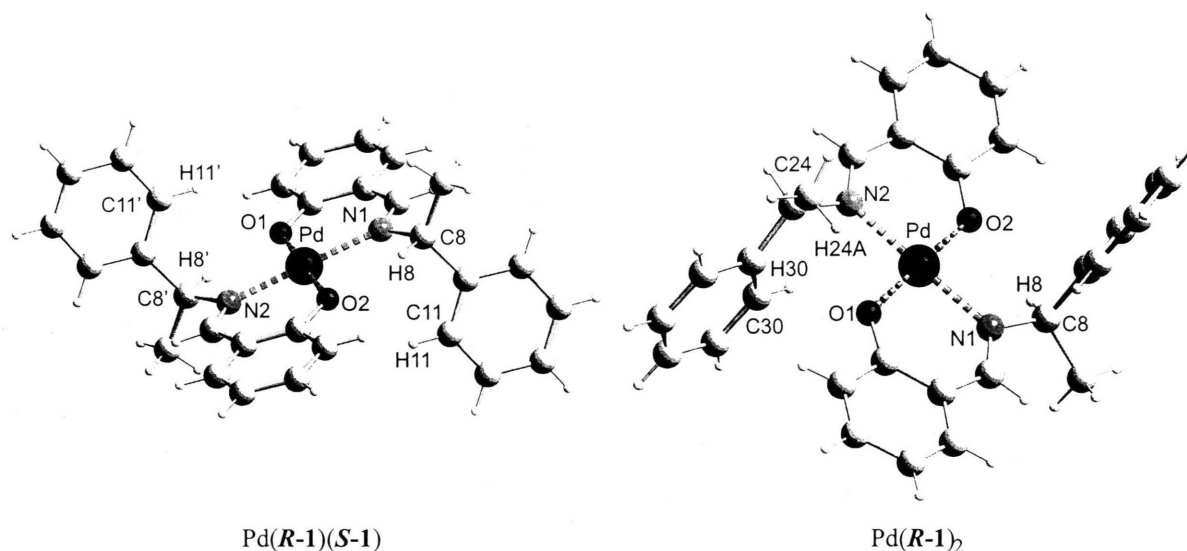


Abb. 2. Kristallstrukturen von Pd(**R-1**)(**S-1**) (links) und Pd(**R-1**)₂ (rechts). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Pd(**R-1**)(**S-1**): Pd-O1 = Pd-O2 = 1.97 Å, Pd-N1 = Pd-N2 = 2.02 Å, O1-Pd-N1 = O2-Pd-N2 = 92.12°, O1-Pd-O2 = N1-Pd-N2 = 180.00°, O1-Pd-N2 = O2-Pd-N1 = 87.88°. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Pd(**R-1**)₂: Pd-O1 = 1.97 Å, Pd-N1 = 2.03 Å, Pd-O2 = 1.98 Å, Pd-N2 = 2.04 Å, O1-Pd-N1 = 92.15°, O1-Pd-O2 = 178.38°, O1-Pd-N2 = 87.58°, N1-Pd-O2 = 87.72°, N1-Pd-N2 = 178.38°, O2-Pd-N2 = 92.61°.

anderen Schiff-Base dreht sich vom Komplex weg und geht eine intermolekulare H-Brücke zur OH-Gruppe eines Moleküls der benachbarten Schicht ein (O11-H11 = 0.84 Å, H11··O21' = 1.85 Å, O11··O21' = 2.70 Å, O11-H11-O21' = 177.0°). Daher existiert im Kristall keine C₂-Symmetrie. Auffälligste Besonderheit in der Struktur von Pd(**SS-3**)₂ (Abb. 1) ist die sesselförmige Geometrie der Chelatringe. Die Phenolatringe ragen um 35° bzw. 41° gegenläufig aus der Ebene um das Zentralmetall heraus. Kristalldaten und weitere Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Das Enantiomerenpaar Pd(**R-1**)₂/Pd(**S-1**)₂ ist zur *meso*-Form Pd(**R-1**)(**S-1**) diastereomer. Im Gegensatz zu Literaturangaben [13] unterscheiden sich die Diastereomere, die im Verhältnis 1:1 vorliegen, sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum. Im ¹H-NMR-Spektrum treten zwei deutlich getrennte Dubletts der Methylgruppen an den Iminresten bei 1.77 und 1.75 ppm auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum spalten insgesamt sieben Signale auf. Interessanterweise ist das der Methylgruppe am Iminrest nicht dabei. Auch das ¹H-NMR-Spektrum der Mischung aus Pd(**R-4**)₂/Pd(**S-4**)₂ und Pd(**R-4**)(**S-4**) unterscheidet sich von dem des Komplexes Pd(**R-4**)₂

für die Methylgruppe am Iminrest. Bei der Diastereomerenmischung aus Pd(**R-2**)₂/Pd(**S-2**)₂ und Pd(**R-2**)(**S-2**) hingegen ist weder im ¹H- noch im ¹³C-NMR-Spektrum ein Unterschied zwischen Racemat und *meso*-Form feststellbar. Auch ein Zusatz des optisch reinen Komplexes Pd(**R-2**)₂ führte zu keinen neuen Signalen. Verantwortlich dafür dürfte das Fehlen der Phenylgruppe am Iminrest sein. Andererseits liegt der Schmelzpunkt des Gemisches Pd(**R-2**)₂/Pd(**S-2**)₂/Pd(**R-2**)(**S-2**) mit 195 °C etwa 10 °C höher als der der optisch reinen Verbindung Pd(**R-2**)₂.

Eine präparative Trennung der Diastereomere konnte für Pd(**R-1**)₂/Pd(**S-1**)₂ und Pd(**R-1**)(**S-1**) durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie an Merck-Lobar® Fertigsäulen des Typs B mit Benzol als Solvens erreicht werden. Die nahezu quantitativ isolierbare *meso*-Form Pd(**R-1**)(**S-1**) wird als erste gelbe Fraktion eluiert. Sie schmilzt unzerlegt bei 225 °C. Das Racemat wird als gelbe Zone im Anschluß an die *meso*-Form erhalten. Die Diastereomerenmischung aus Pd(**R-2**)₂/Pd(**S-2**)₂ und Pd(**R-2**)(**S-2**) konnte DC-analytisch nicht getrennt werden.

Jedes Molekül im Kristall von Pd(**R-1**)(**S-1**) (Abb. 2) besitzt ein Inversionszentrum. Aus der

Tab. 2. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung^a der Strukturen von Pd(**R-1**)₂ und Pd(**R-1**)(**S-1**).

	Pd(R-1) ₂	Pd(R-1)(S-1)
Summenformel	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ Pd	C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ Pd
Molekulargewicht	554.96	554.96
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n
Kristallfarbe, -form	gelbe Platten	orange Platten
Kristallgröße [mm ³]	0.25 × 0.12 × 0.05	0.12 × 0.08 × 0.06
<i>a</i> [Å]	8.5031(6)	11.8068(13)
<i>b</i> [Å]	14.5562(9)	8.9672(7)
<i>c</i> [Å]	20.0040(11)	12.5762(15)
α, β, γ [°]	90, 90, 90	90, 109.230(14), 90
<i>V</i> [Å ³]	2476.0(3)	1257.2(3)
<i>Z</i>	4	2
Dichte [g·cm ⁻³]	1.489	1.466
<i>F</i> (000)	1136	568
μ [mm ⁻¹]	0.78	0.77
2 θ -Bereich [°]	4.94 bis 51.80	4.10 bis 52.04
<i>h, k, l</i> -Bereiche	–10 bis 10, –17 bis 17, –24 bis 24	–14 bis 14, –11 bis 10, –15 bis 15
Zahl der Reflexe	35438	16959
Zahl der unabhängigen Reflexe	4810	2422
Zahl der beobachteten Reflexe, <i>I</i> > 2 σ _{<i>i</i>}	3938	1520
Flack-Parameter	–0.03(3)	
Absorptionskorrektur	keine	keine
LS-Parameter	316	160
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}$ [e·Å ⁻³]	–0.238, 0.643	–0.275, 0.672
<i>R</i> 1 ^b	0.0335	0.0690
<i>wR</i> 2 ^b	0.0592	0.0907
Qualität des Fits	0.932	0.915

^a STOE-IPDS Diffraktometer: Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), 297 K; ^b für alle unabhängigen Reflexe.

Koordinationsebene ragen nur die Imin-C-Atome leicht heraus. Es existieren Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen an C8 und C11 zum Sauerstoffatom des anderen Liganden (C8–H8 = 0.97 Å, H8··O2 = 2.08 Å, C8··O2 = 2.82 Å, C8–H8–O2 = 130.6°; C11–H11 = 0.93 Å, H11··O2 = 2.57 Å, C11··O2 = 3.31 Å, C11–H11–O2 = 136.0°). Entsprechendes gilt für den zweiten Liganden.

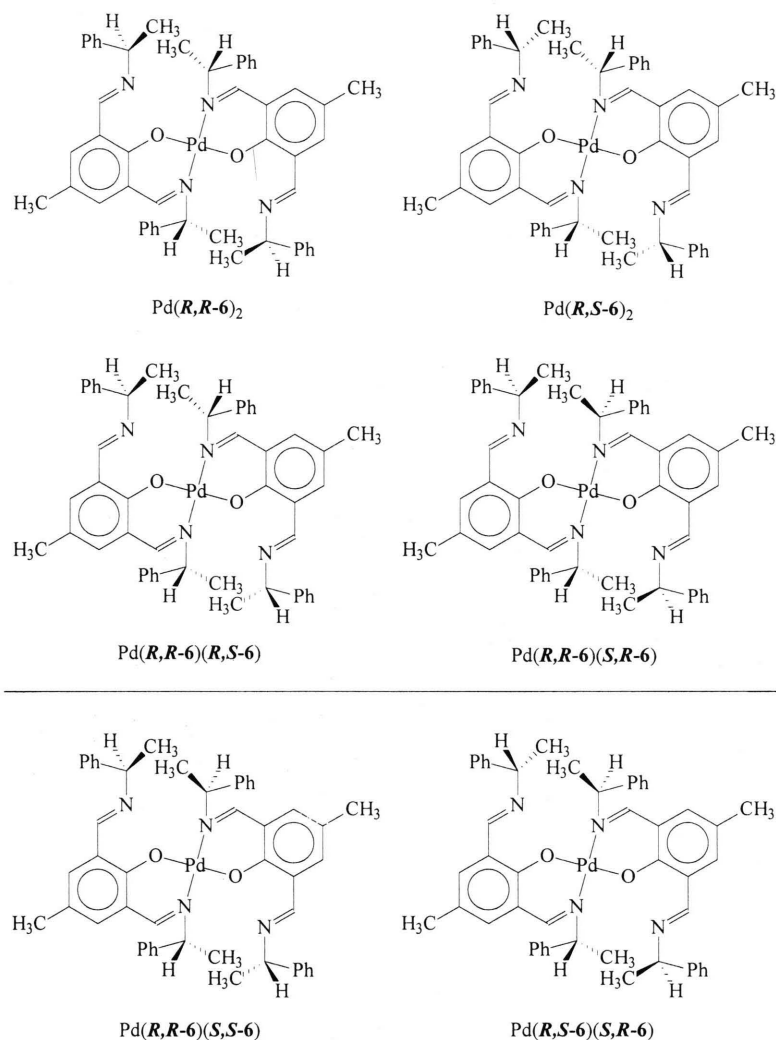
Das Grundgerüst des Komplexes Pd(**R-1**)₂ (Abb. 2) ist nahezu planar, die beiden Phenylringe sind nur minimal auf die gleiche Seite aus der Ebene um das Zentralmetall herausgeneigt. Das H-Atom an C8 des einen Liganden und eines der H-Atome am C24 des anderen Liganden bilden H-Brücken zum Sauerstoffatom des jeweils anderen Liganden aus (C8–H8 = 0.98 Å, H8··O2 = 2.21 Å, C8··O2 = 2.75 Å, C8–H8–O2 = 113.6°; C24–H24A = 0.96 Å, H24A··O1 = 2.29 Å, C24··O1 = 2.98 Å, C24–H24A–O1 = 127.6°). Zusätzlich dazu liegt eine Wechselwirkung zwischen H30 und N2 vor (C30–H30 = 0.93 Å, H30··N2 = 2.54 Å,

C30··N2 = 2.89 Å, C30–H30–N2 = 102.8°). Die Kristalldaten und weitere Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Kristallstrukturen von Pd(**R-1**)₂ und Pd(**R-1**)(**S-1**) sind ein Beispiel für Komplexpaare aus homo- bzw. heterochiralen Liganden, die beim Phänomen Nichtlinearität/Chiralitätsverstärkung eine Rolle spielen [14].

Komplexierung des Liganden 6H mit Palladium(II)

Die Umsetzung von PdCl₂ mit **R,R-6** ergibt den enantiomerenreinen Komplex Pd(**R,R-6**)₂. Wird die Synthese mit der diastereomeren Mischung aus **R,R-6H/S,S-6H/R,S-6H** durchgeführt, bilden sich vier zueinander diastereomere Enantiomerenpaare und zwei weitere Diastereomere (*meso*-Formen, Schema 4).

Im ¹H-NMR-Spektrum von Pd(**R,R-6**)₂ fallen die beiden Quartett-Signale bei 6.05 und 4.02 ppm auf. Zusätzlich sind alle anderen Signale außer dem der



Schema 4. Mögliche diastereomere Pd-Komplexe bei Verwendung des Liganden **R,R-6H/S,S-6H/R,S-6H**. Abgebildet sind jeweils nur ein Enantiomer von jedem der vier Racemate und darunter beide *meso*-Formen. Die erste Konfigurationsangabe steht für den Teil des Liganden, der an das Palladium koordiniert.

Methylprotonen am Phenolatring verdoppelt, da der ungebundene und der am Metall gebundene Iminrest nicht äquivalent sind. Die eine Hälfte der Signale liegt ziemlich genau im Bereich des freien Liganden **R,R-6H**, die andere entspricht der Verbindung $\text{Pd}(\text{R}-4)_2$.

Bei Einsatz der Ligandenmischung **R,R-6H/S,S-6H/R,S-6H** entstehen 6 diastereomere Pd-Komplexe (Schema 4), die alle im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar sind. Durch die Signalverdoppelung (gebundene/freie Ligandenseite) ergeben sich insgesamt 12 Dubletts für die Methylgruppen der Iminreste. Eine Zuordnung ist nur für das Racemat $\text{Pd}(\text{R},\text{R}-6)_2/\text{Pd}(\text{S},\text{S}-6)_2$ durch Vergleich mit $\text{Pd}(\text{R},\text{R}-6)_2$ möglich. Die Diastereomere liegen im Rahmen des Fehlerbereichs der Inte-

grale annähernd in gleichen Verhältnissen zueinander vor.

Experimenteller Teil

Absolute Lösungsmittel wurden mit Standardmethoden getrocknet. Käufliche feste Edukte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, flüssige Ausgangsverbindungen vor dem Gebrauch destilliert. Die Verbindungen **1H** - **3H** und 2,6-Diformyl-*p*-kresol sowie $\text{Pd}(\text{R}-1)_2$ wurden nach bekannten Methoden synthetisiert [7, 8, 9, 5].

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): SMP-20 (Büchi). – MS: MAT 95 (Finnigan). – Drehwinkel: Perkin-Elmer Polarimeter 241 (Konzentration in g pro 100 ml Lösung, Lösungsmittel). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Universität Regensburg. – ^1H -NMR-Spektren: Bruker AC 250 (250 MHz) bzw. Bru-

ker ARX 400 (400 MHz), TMS als interner Standard. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AC 250 (62 MHz). – Chromatographie: Lobar[®]-Säulen Typ B (Merck). – Röntgenstrukturanalyse: Die Daten können kostenfrei vom Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax +44 1223 336033, e-mail deposit@ccdc.cam.ac.uk) mittels der angegebenen CCDC-Nummern angefordert werden.

Allgemeine Synthesevorschrift A

Es werden 1.0 g (6.1 mmol) 2,6-Diformyl-*p*-kresol in 30 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dazu tropft man 6.1 mmol Amin bei Monokondensation bzw. 24.4 mmol bei Di-kondensation. Die Lösung wird dann 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man die klare Lösung ein und entfernt restliches Lösungsmittel und 1-Phenylethylamin im Hochvakuum.

Allgemeine Synthesevorschrift B

0.38 mmol Schiff-Base werden in 5 ml Methanol gelöst. Dazu tropft man eine Lösung von 34 mg (0.19 mmol) PdCl_2 und 40 mg NaCl in 3 ml Methanol und 0.5 ml Wasser. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 15 mg NaOH in 2 ml Methanol und 0.5 ml Wasser getropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei R. T. gerührt. Anschließend wird die klare Lösung eingengt und im Eisbad gekühlt. Der sich dabei abscheidende Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen.

(-)-*N*-[(*R*)-1-Phenylethyl]-2-alldiminy-6-formyl-4-methylphenol **R-4H**

Vorschrift A. Amin (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin. Oranges Pulver (1.5 g, 5.7 mmol, 94%). Schmp. 76 - 77 °C. $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -223^\circ$ ($c = 0.54$, CH_2Cl_2). MS (EI): $m/z = 267$ (M). ^1H -NMR (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 1.60$ (d, 3H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 4.80 (q, 1H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 7.58 - 7.27 (m, 7H, Ar-H), 8.75 (s, 1H, Imin-H), 10.37 (s, 1H, CHO), 15.00 (bs, 1H, OH). $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (267.3): Ber. C 76.38, H 6.41, N 5.24. Gef. C 76.34, H 6.44, N 5.22%.

N-(1-Phenylethyl)-2-alldiminy-6-formyl-4-methylphenol **R-4H/S-4H**

Vorschrift A. Amin ($\pm$)-1-Phenylethylamin. Oranges Pulver (1.55 g, 5.8 mmol, 95%). Schmp. 76 - 77 °C. MS (EI): $m/z = 267$ (M). ^1H -NMR (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 1.60$ (d, 3H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 2.27 (s, 3H, CH_3), 4.67 (q, 1H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 7.59 - 7.27 (m, 7H, Ar-H), 8.75 (s, 1H, Imin-H), 10.37 (s, 1H, CHO), 15.05 (bs, 1H, OH). $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (267.3): Ber. C 76.38, H 6.41, N 5.24. Gef. C 76.17, H 6.43, N 5.32%.

N-(1-Phenylethyl)-2-alldiminy-6-dimethoxymethyl-4-methylphenol **R-5H/S-5H**

1.0 g (6.1 mmol) 2,6-Diformyl-*p*-kresol wird in 30 ml abs. Methanol gelöst, und 0.8 g (6.6 mmol, 0.84 ml) ($\pm$)-1-Phenylethylamin werden zugegeben. Die orange Lösung wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man ein und läßt über Nacht bei -25 °C kristallisieren. Orange Kristalle (1.0 g, 3.2 mmol, 53%). Schmp. 55 - 56 °C. MS (EI): $m/z = 313$ (M). ^1H -NMR (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 1.55$ (d, 3H, $J = 6.7$ Hz, CHCH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 3.25 (s, 3H, OCH_3), 3.27 (s, 3H, OCH_3), 4.67 (q, 1H, $J = 6.7$ Hz, CHCH_3), 5.56 (s, 1H, $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$), 7.46 - 7.24 (m, 7H, Ar-H), 8.65 (s, 1H, Imin-H), 13.90 (s, 1H, OH). $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ (313.4): Ber. C 72.82, H 7.40, N 4.47. Gef. C 72.81, H 7.36, N 4.61%.

(-)-*N,N'*-Di[(*R*)-1-phenylethyl]-2,6-dialldiminy-4-methylphenol **R,R-6H**

Vorschrift A. Amin (*R*)-(+)-1-Phenylethylamin. Oranger Feststoff (2.1 g, 5.7 mmol, 93%). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -101^\circ$ ($c = 0.53$, CH_2Cl_2). MS (FAB): $m/z = 371$ (MH^+ , Glycerin/ CH_2Cl_2). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (d, 6H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 2.29 (s, 3H, CH_3), 4.58 (q, 2H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 7.42 - 7.21 (m, 12H, Ar-H), 8.64 (bs, 2H, Imin-H), 14.01 (bs, 1H, OH). $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}$ (369.5): Ber. C 81.27, H 6.82, N 7.58. Gef. C 81.00, H 7.08, N 7.69%.

N,N'-Di(1-phenylethyl)-2,6-dialldiminy-4-methylphenol **R,R-6/S,S-6/R,S-6**

Vorschrift A. Amin ($\pm$)-1-Phenylethylamin. Oranges Harz (2.0 g, 5.4 mmol, 89%). MS (FAB): $m/z = 371$ (MH^+ , Glycerin/ CH_2Cl_2). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.62$ (d, 6H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3 , *rac*-Form), 1.64 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3 , *meso*-Form), 2.29 (s, 6H, CH_3), 4.58 (q, 4H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3), 7.42 - 7.21 (m, 24H, Ar-H), 8.64 (bs, 4H, Imin-H), 14.01 (bs, 2H, OH). Integralverhältnis **R,R-6/S,S-6** : **R,S-6** = 1:1. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}$ (369.5): Ber. C 81.27, H 6.82, N 7.58. Gef. C 80.77, H 6.96, N 7.59%.

(+)-Di{*N*-[(*R*)-1-phenylethyl]salicylaldiminato}-palladium(II) $\text{Pd}(\text{R-1})_2$ CCDC 136126.

(+)-Di{*N*-[(*R*)-1-hydroxybut-2-yl]salicylaldiminato}-palladium(II) $\text{Pd}(\text{R-2})_2$

Vorschrift B. Schiff-Base **R-2H**. Gelbes Pulver (47 mg, 0.10 mmol, 50%). Schmp. 185 - 186 °C (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +69^\circ$ ($c = 0.275$, CH_2Cl_2). MS (FAB): $m/z = 491$ (MH^+ , Glycerin/Methanol). ^1H -NMR (250 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 0.95$ (t, 6H, $J = 7.3$ Hz, CH_2CH_3), 1.82 (m, 4H, CH_2CH_3), 3.68 (m, 4H, CH_2OH), 4.37 (m, 2H, CHCH_3), 4.87 (t, 2H, $J = 5.3$ Hz, OH), 6.57 (ddd, 2H, $J_{53} = 1.1$ Hz, $J_{54} = 6.9$ Hz, $J_{56} = 7.9$ Hz, Sal-H5), 6.75 (dd, 2H, $J_{35} =$

1.1 Hz, $J_{34} = 8.4$ Hz, Sal-H3), 7.23 (ddd, 2H, $J_{46} = 1.9$ Hz, $J_{45} = 6.9$ Hz, $J_{43} = 8.4$ Hz, Sal-H4), 7.42 (dd, 2H, $J_{64} = 1.9$ Hz, $J_{65} = 7.9$ Hz, Sal-H6), 7.84 (s, 2H, Imin-H). ^{13}C -NMR (62 MHz, DMSO- d_6): 10.8 (CH_3), 24.1 (CH_2), 62.5 (CH_2OH), 63.4 (CH), 114.7 (Sal-C6), 119.5 (Sal-C4), 121.3 (Sal-C2), 134.2 (Sal-C3), 134.7 (Sal-C5), 161.1 (Sal-C1), 162.9 (=CH). CCDC 136124. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (490.9): Ber. C 53.83, H 5.75, N 5.71. Gef. C 53.57, H 5.65, N 5.67%.

Di{N-[1-hydroxybut-2-yl]salicylaldiminato}palladium(II) Pd(R-2)₂/Pd(S-2)₂/Pd(R-2)(S-2)

Vorschrift B. Schiff-Base **R-2H/S-2H**. Gelbliches Pulver (72 mg, 0.15 mmol, 77%). Schmp. 195 - 197 °C (Zers.). MS (FAB): $m/z = 491$ (MH^+ , Glycerin/Methanol). ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 0.95$ (t, 6H, $J = 7.3$ Hz, CH_2CH_3), 1.82 (m, 4H, CH_2CH_3), 3.75 (m, 4H, CH_2OH), 4.37 (m, 2H, CHCH_3), 4.92 (t, 2H, $J = 5.3$ Hz, OH), 6.57 (ddd, 2H, $J_{53} = 1.0$ Hz, $J_{54} = 6.9$ Hz, $J_{56} = 7.9$ Hz, Sal-H5), 6.75 (dd, 2H, $J_{35} = 1.0$ Hz, $J_{34} = 8.4$ Hz, Sal-H3), 7.23 (ddd, 2H, $J_{46} = 1.8$ Hz, $J_{45} = 6.9$ Hz, $J_{43} = 8.4$ Hz, Sal-H4), 7.42 (dd, 2H, $J_{64} = 1.8$ Hz, $J_{65} = 7.9$ Hz, Sal-H6), 7.84 (s, 2H, Imin-H). ^{13}C -NMR (62 MHz, DMSO- d_6): 10.8 (CH_3), 24.1 (CH_2), 62.5 (CH_2OH), 63.3 (CH), 114.7 (Sal-C6), 119.5 (Sal-C4), 121.3 (Sal-C2), 134.3 (Sal-C3), 134.7 (Sal-C5), 161.0 (Sal-C1), 162.9 (=CH). $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (490.9): Ber. C 53.83, H 5.75, N 5.71. Gef. C 53.60, H 5.90, N 5.59%.

(+)-Di{N-[(1S,2S)-1-phenyl-1,3-dihydroxyprop-2-yl]salicylaldiminato}palladium(II) Pd(SS-3)₂

Vorschrift B. Schiff-Base **SS-3H**. Gelbes Pulver (93 mg, 0.14 mmol, 77%). Schmp. 212 - 213 °C (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +37^\circ$ ($c = 0.067$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO}$ 1:1). MS (FAB): $m/z = 647$ (MH^+ , Glycerin/DMSO). ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 3.50$ (m, 2H, CH_2OH), 3.96 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$), 4.79 (m, 4H, CH_2OH), 5.23 (dd, 2H, $J = 4.7$ Hz, $J = 7.9$ Hz, $\text{CH}(\text{OH})$), 5.55 (d, 2H, $J = 4.7$ Hz, CH_2OH), 6.58 (ddd, 2H, $J_{53} = 1.0$ Hz, $J_{54} = 7.0$ Hz, $J_{56} = 7.9$ Hz, Sal-H5), 6.70 (dd, 2H, $J_{35} = 1.0$ Hz, $J_{34} = 8.3$ Hz, Sal-H3), 6.84 (dd, 2H, $J_{64} = 2.0$ Hz, $J_{65} = 7.9$ Hz, Sal-H6), 7.48 - 7.18 (m, 12H, Sal-H4/Ph-H), 7.90 (s, 2H, Imin-H). CCDC 136125. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}$ (647.0): Ber. C 59.40, H 4.98, N 4.33. Gef. C 58.58, H 5.15, N 4.44%.

(+)-Di{N-[(R)-1-phenylethyl]-2-aldiminyl-6-formyl-4-methylphenolato}palladium(II) Pd(R-4)₂

Vorschrift B. Schiff-Base **R-4H**. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in ausreichend Diethylether gelöst und die gelbe Lösung vom Rückstand abfiltriert. Zu der klaren Lösung gibt man 5 ml Methanol und engt soweit ein, bis sich ein Niederschlag abscheidet. Oranges Pulver (97 mg, 0.15 mmol, 79%). Schmp. 223 - 224 °C (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{26} =$

$+412^\circ$ ($c = 0.31$, CH_2Cl_2). MS (FAB): $m/z = 639$ (MH^+ , Glycerin/DMSO). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.81$ (d, 6H, $J = 6.9$ Hz, CHCH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3), 6.04 (q, 2H, $J = 6.9$ Hz, CHCH_3), 7.10 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, Phenolat-H3), 7.49 - 7.24 (m, 12H, Imin-H/Ph-H), 7.67 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, Phenolat-H5), 10.38 (s, 2H, CHO). $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (638.8): Ber. C 63.90, H 5.05, N 4.38. Gef. C 63.28, H 5.43, N 4.15%.

Di{N-[1-phenylethyl]-2-aldiminyl-6-pheformyl-4-memethyl-phenolato}palladium(II) Pd(R-4)₂/Pd(S-4)₂/Pd(R-4)(S-4)

Synthese wie bei $\text{Pd}(\text{R-4})_2$. Schiff-Base **R-4H/S-4H**. Olivgelbes Pulver (85 mg, 0.13 mmol, 68%). Schmp. 168 - 170 °C (Zers.). MS (FAB): $m/z = 639$ (MH^+ , Glycerin/DMSO). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.78$ (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, CHCH_3 *meso*-Form), 1.81 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, CHCH_3 *rac*-Form), 2.19 (s, 6H, CH_3), 6.05 (q, 2H, $J = 6.8$ Hz, CHCH_3), 7.09 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, Phenolat-H3), 7.49 - 7.29 (m, 12H, Imin-H/Ph-H), 7.67 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz, Phenolat-H5), 10.37 (s, 2H, CHO). Integralverhältnis $\text{Pd}(\text{R-4})_2/\text{Pd}(\text{S-4})_2$: $\text{Pd}(\text{R-4})(\text{S-4}) = 1:1$. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$ (638.8): Ber. C 63.90, H 5.05, N 4.38. Gef. C 63.45, H 5.16, N 4.45%.

(+)-Bis{N,N'-di[(R)-1-phenylethyl]-2,6-dialdiminyl-4-methylphenolato}palladium(II) Pd(R,R-6)₂

132 mg (0.358 mmol) **R,R-6H** werden in 5 ml Methanol gelöst. Nachdem eine Lösung von 32 mg (0.18 mmol) PdCl_2 und 38 mg NaCl in 3 ml Methanol/0.5 ml Wasser zugegeben worden ist, wird eine Lösung von 15 mg NaOH in 2 ml Methanol/0.5 ml Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei R. T. 24 h gerührt. Der sich dabei abscheidende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Oranges Pulver (90 mg, 0.11 mmol, 61%). Schmp. 142 - 143 °C. $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +735^\circ$ ($c = 0.368$, CH_2Cl_2). MS (FAB): $m/z = 844$ (MH^+ , Glycerin/ CH_2Cl_2). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.33$ (d, 6H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3 ungeb.), 1.72 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz, CHCH_3 geb.), 2.17 (s, 6H, CH_3), 4.02 (q, 2H, $J = 6.6$ Hz, CHCH_3 ungeb.), 6.05 (q, 2H, $J = 6.9$ Hz, CHCH_3 geb.), 6.89 (d, 2H, $J = 2.3$ Hz, Phenolat-H3), 7.24 - 7.14 (m, 10H, Ph-H ungeb.), 7.48 - 7.33 (m, 12H, Imin-H geb./Ph-H geb.), 7.81 (d, 2H, $J = 2.3$ Hz, Phenolat-H5), 8.76 (s, 2H, Imin-H ungeb.). $\text{C}_{50}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ (843.4): Ber. C 71.21, H 5.74, N 6.64. Gef. C 69.87, H 5.68, N 6.68%.

Bis{N,N'-di[(1-phenylethyl)-2,6-dialdiminyl-4-methylphenolato]palladium(II) Isomerenmischung}

Synthese wie bei $\text{Pd}(\text{R,R-6})_2$. Schiff-Base **R,R-6H/S,S-6H/R,S-6H**. Gelbes Pulver (131 mg, 0.16 mmol, 86%). Schmp. 160 - 177 °C (Zers.). MS (FAB): $m/z = 844$ (MH^+ , Glycerin/ CH_2Cl_2). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ = 1.33 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CHCH₃ ungeb. *rac*-Form), 1.34 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CHCH₃ ungeb.), 1.38 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CHCH₃ ungeb.), 1.39 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CHCH₃ ungeb.), 1.42 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CHCH₃ ungeb.), 1.43 (d, 3H, J = 6.6 Hz, CHCH₃ ungeb.), 1.62 (d, 3H, J = 6.9 Hz, CHCH₃ geb.), 1.65 (d, 3H, J = 6.9 Hz, CHCH₃ geb.), 1.71 (d, 3H, J = 6.9 Hz, CHCH₃ geb.), 1.72 (d, 3H, J = 6.9 Hz, CHCH₃ geb. *rac*-Form), 1.77 (d, 3H, J = 6.9 Hz, CHCH₃ geb.), 1.78 (d, 3H, J = 6.9 Hz, CHCH₃ geb.), 2.17 (s, 36H, CH₃), 4.02 (m, 12H, J = 6.6 Hz, CHCH₃ ungeb.), 6.05 (m, 12H, J = 6.9 Hz, CHCH₃ geb.), 6.89 (m, 12H, Phenolat-H3), 7.24 - 7.12 (m, 60H, Ar-H ungeb.), 7.50 - 7.30 (m, 72H, Imin-H geb./Ph-H geb.), 7.81 (m, 12H, Phenolat-H5), 8.76 (s, 12H, Imin-H ungeb.). 6 Diastereomere mit nahezu gleicher Intensität. C₅₀H₄₈N₄O₂Pd (843.4): Ber. C 71.21, H 5.74, N 6.64. Gef. C 70.01, H 5.65, N 6.59 %.

meso-Di[*N*-(1-phenylethyl)salicylaldiminato]-palladium(II) Pd(**R-1**)(**S-1**)

Drei Merck-Lobar[®]-Säulen vom Typ B werden mit Siliconschläuchen kaskadiert. Vor diese Anordnung wird

zusätzlich eine kurze Säule angeschlossen, die mit Li-Chroprep[®] Si 60 befüllt ist. Die Apparatur wird über eine Membranpumpe mit dem Vorratsgefäß verbunden. Nachdem der gesamte Säulenapparat mit Benzol gespült wurde, werden 15 mg einer 1:1-Mischung aus Pd(**R-1**)₂/Pd(**S-1**)₂ und Pd(**R-1**)(**S-1**) in 1 ml Benzol aufgebracht. Es wird mit 2 bis 2.5 bar Druck chromatographiert. Am Ende werden zwei gelbe Phasen eluiert, von denen die erste die *meso*-Form Pd(**R-1**)(**S-1**) und die zweite das Racemat enthält. Gelbes Pulver (7.3 mg, 0.01 mmol, 97%). Schmp. 225 - 226 °C. MS (FAB): m/z = 555 (MH⁺, Glycerin/DMSO). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.74 (d, 6H, J = 6.9 Hz, CHCH₃), 6.17 (q, 2H, J = 6.9 Hz, CHCH₃), 6.51 (ddd, 2H, J_{53} = 1.1 Hz, J_{54} = 6.9 Hz, J_{56} = 8.0 Hz, Sal-H5), 6.87 (dd, 2H, J_{35} = 1.1 Hz, J_{34} = 8.6 Hz, Sal-H3), 7.02 (dd, 2H, J_{64} = 1.8 Hz, J_{65} = 8.0 Hz, Sal-H6), 7.21 (ddd, 2H, J_{46} = 1.8 Hz, J_{45} = 6.9 Hz, J_{43} = 8.6 Hz, Sal-H4), 7.48 - 7.17 (m, 12H, Imin-CH/Ph-H). CCDC 136127. C₃₀H₂₈N₂O₂Pd (555.0): Ber. C 64.93, H 5.09, N 5.05. Gef. C 64.71, H 5.05, N 5.03 %.

- [1] Part 121: H. Brunner, J. Spitzer, B. Nuber, *Enantiomer* **4**, 91 (1999).
- [2] T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1839 (1985).
- [3] H. Brunner in H. Werner, J. Sundermeyer (Hrsg.), *Stereoselective Reactions of Metal-Activated Molecules*, S. 73, Vieweg, Braunschweig / Wiesbaden (1995).
- [4] E. N. Jacobsen in I. Ojima (Hrsg.), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, S. 159, VCH Publishers, New York (1993).
- [5] H. Yang, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Mol. Catal.* **91**, 319 (1994).
- [6] G. Desimoni, P. Quadrelli, P. P. Righetti, *Tetrahedron* **46**, 2927 (1990).
- [7] H. Brunner, A. F. M. M. Rahman, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1332 (1983).
- [8] H. Brunner, W. Miehl, *Monatsh. Chem.* **115**, 1237 (1984).
- [9] F. Ullmann, K. Brittner, *Chem. Ber.* **42**, 2539 (1909).
- [10] B. Adhikary, S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 935 (1988).
- [11] M. Kwiatkowski, E. Kwiatkowski, A. Olechnowicz, D. M. Ho, E. Deutsch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3063 (1990).
- [12] F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London (1973).
- [13] M. J. O'Connor, R. E. Ernst, J. E. Schoenborn, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1744 (1968).
- [14] C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **110**, 3088 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 2922 (1998).