

Asymmetrische Katalyse.

IV. * Hydrosilylierung von Acetophenon mit Pyrrolin-2,5-dion/-modifizierten $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -Katalysatoren

Annegret Tillack ^a, Manfred Michalik ^b, Dieter Fenske ^c und Helmut Goesmann ^c

^a Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "Komplekxkatalyse" an der Universität Rostock, Buchbinderstr. 5-6, D-18055 Rostock (Deutschland)

^b Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e.V., Buchbinderstr. 5-6, D-18055 Rostock (Deutschland)

^c Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstr., Geb. Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Dezember 1993)

Abstract

The reaction of dichloromaleimides with optically active amines affords chiral pyrrolin-2,5-diones. The diamines are ¹³C-NMR-spectroscopically characterized. In addition, the molecular structure of 1-(R)-menthyl-3-(R)-menthylamino-4-phenylamino-pyrrolin-2,5-dion (12) has been determined by X-ray crystallography. The pyrrolin-2,5-diones have been applied as planar, chiral N,N-ligands to modify the $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ catalyst in the asymmetric hydrosilylation reaction of acetophenone. However, the optical induction observed for this reaction are poor for N,N-ligands as compared to the corresponding P,P-ligands.

Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Dichlormaleinimiden mit optisch aktiven Aminen wurden chirale Pyrrolin-2,5-dione hergestellt. Diese wurden ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert; von 1-(R)-Menthyl-3-(R)-menthylamino-4-phenylamino-pyrrolin-2,5-dion (12) wurde zudem die Struktur röntgenographisch bestimmt. Die Pyrrolin-2,5-dione wurden als planare, chirale N,N-Liganden zur Modifizierung des $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -Katalysators in der asymmetrischen Hydrosilylierung von Acetophenon eingesetzt. Für diese Reaktion ist die optische Induktion der N,N-Liganden jedoch erheblich geringer als die entsprechender P,P-Liganden.

Key words: Rhodium; Amine; Catalysis; Ketone; Optical resolution; Silane

1. Einleitung

Aus 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid bzw. entsprechenden Imiden erhält man durch Austausch der Chloratome mit chiralen Phosphor-Nucleophilen planare P,P-Liganden, deren katalytische Eigenschaften mit Rh-Komplexen in der asymmetrischen Hydrierung und Hydrosilylierung und mit Pd- sowie Ni-Komplexen in der asymmetrischen Kreuzkupplung untersucht wurden [1–3]. Dabei wurden in der asymmetrischen Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan optische Ausbeuten bis zu 42% erreicht.

Die Ergebnisse von Brunner und Mitarbeitern bezüglich der asymmetrischen Hydrosilylierung mit N,N-Liganden [4–7] haben uns veranlaßt, den oben erwähnten P,P-Liganden analoge N,N- und P,N-Liganden an die Seite zu stellen und ihre Anwendbarkeit in der katalytischen asymmetrischen Hydrosilylierung zu prüfen.

2. Ergebnisse

2.1. Synthese der Liganden

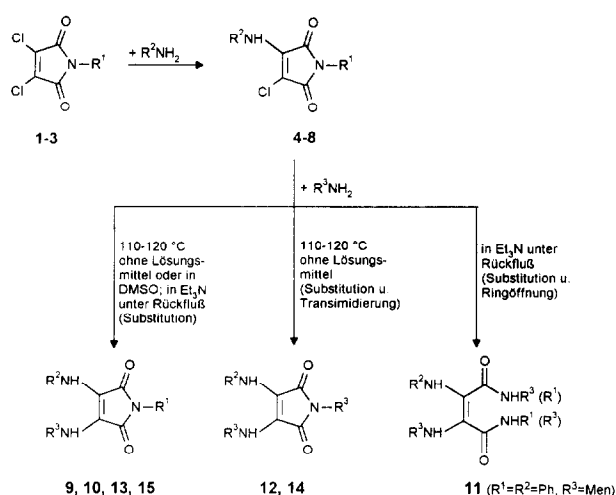
Austauschreaktionen der Chloratome in Dichlormaleinimiden durch Stickstoffnucleophile wurden von mehreren Arbeitskreisen untersucht [8–12]. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß ein Chloratom relativ leicht

Correspondence to: Dr. A. Tillack.

* I–III. Mitteilungen Lit. 1–3.

austauschbar ist, wenn genügend starke Nucleophile angeboten werden. Der Austausch des zweiten Chloratoms wird dagegen wegen der vorliegenden β -Halogenenaminstruktur erschwert bzw. verhindert.

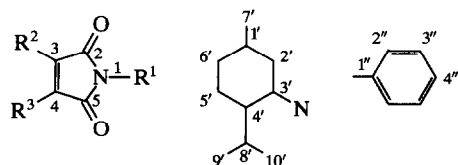
Ausgehend von den Monosubstitutionsverbindungen gelang es uns unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen mit optisch aktiven Aminen wie (R)-(–)-Menthyl-(R)-(+)-Bornyl- und (S)-(–)-1-Phenylethylamin eine Disubstitution zu erreichen, wobei aufgrund von Nebenreaktionen mäßige Ausbeuten (14–48%) erzielt wurden (Schema 1). **4** reagiert mit (R)-(+)-Bornylamin in Et_3N unter Rückfluß zum gewünschten Endprodukt **9**. **5** setzt sich mit Anilin nur in DMSO zu **10** um. **4** reagiert mit (R)-(–)-Menthylamin unter Substitution und Transimidierung zu **12** (siehe Röntgenstrukturanalyse) und nicht zur strukturisomeren Verbindung **13**. **12** erhält man auch durch Umsetzung von **5** mit (R)-(–)-Menthylamin in DMSO. **13** entsteht demgegenüber durch Umsetzung von **6** mit (R)-(–)-Menthylamin. Bei allen Reaktionen ohne Lösungsmittel und in DMSO sollte die Reaktionstemperatur zwischen 100–120°C liegen. Bei tieferen Temperaturen ist keine Reaktion zu beobachten, und bei höheren Temperaturen bilden sich tiefrote



Schema 1.

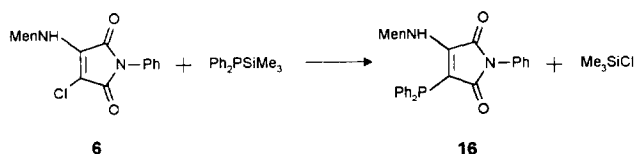
Nebenprodukte unbekannter Struktur, die eine Isolierung der Zielprodukte unmöglich machen. In siedendem Et_3N reagiert **4** mit (R)-(–)-Menthylamin unter Ringöffnung und Substitution zu einem Diamid **11**, für das 4 Isomere denkbar sind.

TABELLE 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen der Verbindungen **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, und **10**



	1	3	4	5	6	10
R^1	Ph	Men	Ph	Men	Ph	Men
R^2	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	PhNH
R^3	Cl	Cl	PhNH	PhNH	MenNH	PhNH
C-2	162.0	163.3; 162.7	166.3	167.7	166.4	169.8; 169.6
C-3	133.5	133.2; 132.4	94.3	92.6	87.5	115.7; 113.8
C-4			136.5	136.3	139.8	
C-5			165.2	165.9	164.6	
C-1'		32.5		32.4	31.3	32.6
C-2'		38.9		38.9	43.8	39.3
C-3'		54.5		53.1	53.9	53.0
C-4'		43.2		43.3	47.3	43.7
C-5'		24.0		24.0	23.5	24.3
C-6'		34.0		34.0	33.9	34.2
C-7'		21.9		21.9	22.0	22.0
C-8'		27.1		27.0	26.6	27.3
C-9'		15.6		15.7	15.7	15.9
C-10'		21.0		21.0	20.7	21.1
C-1''	130.5		131.5 ^a ; 135.6	135.8	131.4	141.2; 140.9
C-2''	126.0		125.7 ^a ; 123.8	123.5	125.6	117.8; 117.5
C-3''	129.4		129.1 ^a ; 129.0	128.6	128.8	128.6
C-4''	126.7		127.9 ^a ; 126.3	125.7	127.5	121.6; 121.4

^a Signale der Phenylgruppe in 1-Position.



Schema 2.

Die Reaktion von **4** mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin verläuft ebenfalls unter Substitution und Transimidierung zu einem Reaktionsgemisch, aus dem über Flash-Chromatographie **14** und **15** als ölige Produkte isoliert werden konnten. Um die Transimidierung auszuschließen, wurde **7** mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin umgesetzt, ergab aber kein einheitliches Reaktionsprodukt **14**. Versuche zur Darstellung eines dreifach menthylsubstituierten Derivates durch Umsetzung von **8** mit (R)-(–)-Menthylamin blieben ohne Erfolg. Die Umsetzung von **6** mit $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$ führte zu der Verbindung **16**, dem einzigen Fall, bei dem uns die Synthese eines P,N-Liganden gelang (siehe Schema 2).

2.2. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Verbindungen **1–16** wurden ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen (siehe Tabelle 1). Eine eindeutige Unterscheidung der Signale für die beiden C=O-Gruppen bzw. die beiden olefinischen C-Atome des Maleinimidringes im Falle der in 3- und 4-Position unterschiedlich substituierten Verbindungen war durch die Aufnahme von gated-decoupling-Spektren möglich, in denen für C-3 und C-5 jeweils ein Dublett gefunden wurde, das auf eine Kopplung über drei Bindungen mit dem NH-Proton am C-4 zurückzuführen ist [$J(^{13}\text{C}(3)-^1\text{H}(\text{N})) = 6.6 \text{ Hz}$ (Verb. **6**), 6.0 Hz (Verb. **4**); $J(^{13}\text{C}(5)-^1\text{H}(\text{N})) = 4.6 \text{ Hz}$ (Verb. **6**), 4.6 Hz (Verb. **4**)]. Charakteristisch ist die beträchtliche Hochfeldverschiebung des C-3-Signals aufgrund der Donorwirkung der Aminogruppe am C-4 im Vergleich zur Dichlorverbindung **1** bzw. **3**. Die Verdopplung und eine Verbreiterung der ^{13}C -Signale für die Atome C-2/C-5 und C-3/C-4 im Falle der in 3- und 4-Position gleichartig substituierten Verbindungen

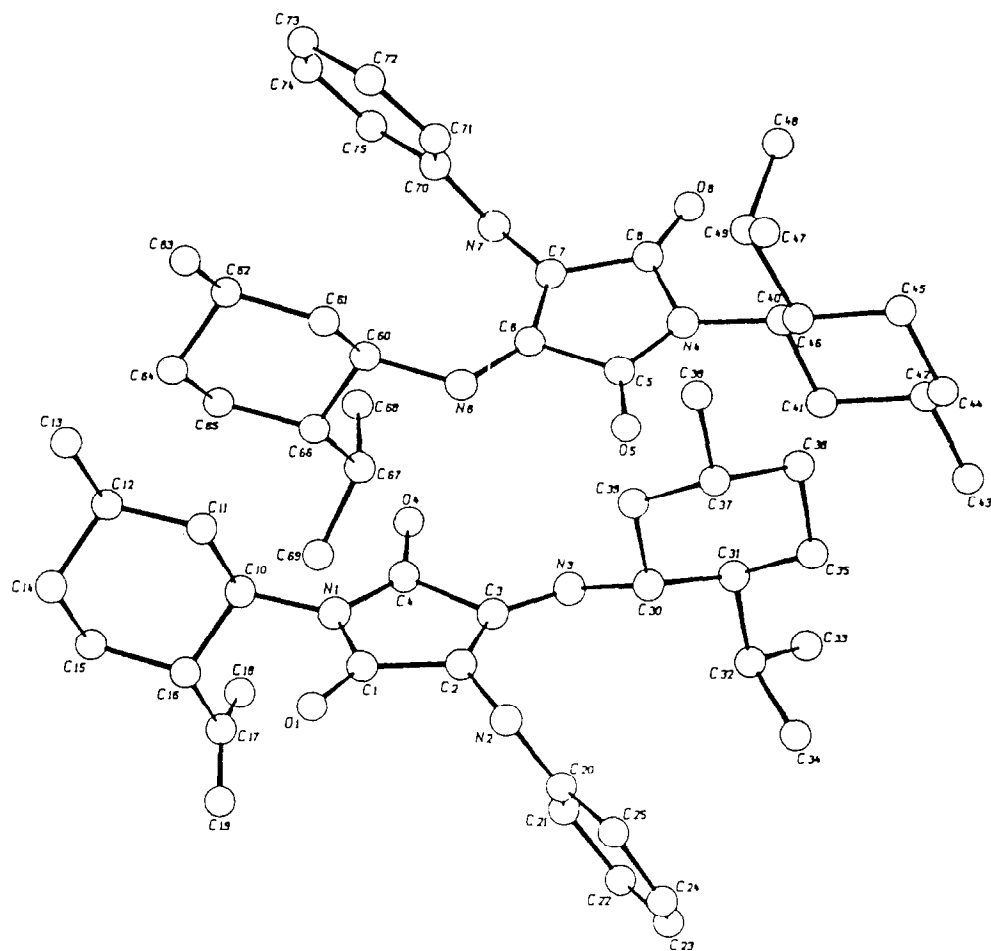


Abb. 1. Molekülstruktur von 12 im Kristall (ohne H-Atome).

3 und **10** sowie der Aromatensignale im Spektrum der Verbindung **10** sind auf eine Rotationsbehinderung um die N¹-C³-Bindung zurückzuführen. Über die Ergebnisse von dynamischen NMR-Untersuchungen zu dieser Problematik wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet [13]. Die Zuordnung der ¹³C-Signale für die Phenyl- bzw. Menthylsubstituenten erfolgte durch die Aufnahme von DEPT-Spektren [14] zur Unterscheidung von primären, sekundären, tertiären und quartären C-Atomen durch ¹³C-¹H-gekoppelte Spektren, sowie die Zuordnung der Aromatensignale zusätzlich mit Hilfe der für substituierte Aromaten entwickelten Inkremente [15] und die der Menthylgruppe durch Vergleich mit den NMR-Daten für das p-Menthan und Menthol [15]. Zudem wurde für **6** ein ¹³C-¹H-Korrelationsspektrum aufgenommen.

2.3. Kristallstrukturbestimmung von **12**

Die Röntgenstrukturanalyse [16] belegt die planare Struktur von **12** (maximale Abweichung aus der Ebene: ca. 4 pm); siehe Abb. 1.

Aufgrund mangelnder Reflexdaten ließen sich die Daten der H-Atome nicht bestimmen. Folglich ist eine exakte Beschreibung der Koordinaten an den N-Atomen nicht möglich. Allerdings geben die exocyclischen Valenzwinkel an den N-Atomen (117–130°) und die C–N-Bindungslängen (C1–N1 137, C4–N1 133, C10–N1 150, C2–N2 142, C20–N2 144, C3–N3 130, C30–N3 152 pm) Grund zu der Annahme, daß durch Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den N-Atomen mit den benachbarten π -Systemen eine annähernd planare Umgebung der N-Atome bedingt wird [17*].

2.4. Hydrosilylierung

Die katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan ergab mit [Rh(COD)Cl]₂ in Gegenwart der chiralen N,N-Liganden **9**, **10**, **12** und **13** unter unseren Bedingungen optische Induktionen nur bis zu 2%, obwohl chemische Umsätze bis zu 72% erreicht wurden. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Ergebnissen mit entsprechenden P,P-Liganden, für die in Toluol Enantiomerenüberschüsse bis zu 33% erzielt wurden [2]. Eine Umsatzsteigerung, aber keine wesentliche Beeinflussung in der Chiralitätsübertragung, wurde bei der Reihenfolgeänderung in der Zugabe der Komponenten von Silan/Acetophenon zu Acetophenon/Silan beobachtet (siehe Tabelle 2). Auch durch eine Variation des Rh/Liganden-Verhältnisses von 1/1 bis 1/15 am Beispiel des Liganden **9** wurden keine höheren Enantiomerenüberschüsse erzielt.

3. Experimenteller Teil

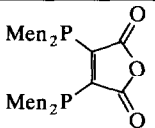
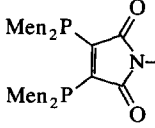
Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät SPECORD M 80 (Carl-Zeiss-Jena), die Massenspektren mit dem modifizierten Gerät LKB 9000 A und die NMR-Spektren mit einem Bruker ARX 300-Spektrometer (75.5 MHz) in CDCl₃-Lösung aufgenommen. Die Kalibrierung der ¹³C-Spektren erfolgte anhand der Solventpeaks (δ = 77.0). Die HPLC-Messungen wurden mit dem Gerät ZWG Chromatron durchgeführt. Zur Schmelzpunktbestimmung diente ein BOETIUS-Mikroheiztisch; die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Alle Arbeiten mit (R)-(–)-Menthylamin (stark CO₂ anziehend) und Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin wurden unter Argon durchgeführt. (R)-(–)-Menthylamin [18], Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin [19], 3-Chlor-1-phenyl-4-phenylamino-pyrrolin-2,5-dion (**4**) [10], 2,3-Dichlor-N-((S)-1-phenylethyl)maleinimid (**2**) [20] und 2,3-Dichlor-N-phenyl-maleinimid (**1**) [21] wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

3.1. 2,3-Dichlor-N-(R)-menthylmaleinimid (**3**)

0,127 mol 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid werden in 90 ml Eisessig gelöst. Dazu gibt man bei 25°C tropfenweise 0,127 mol (R)-(–)-Menthylamin. Anschließend wird 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch auf Eiswasser

TABELLE 2. Katalytische enantioselektive Hydrosilylierung von 1 ml Acetophenon mit 1,6 ml Diphenylsilan in 2 ml Toluol bei Raumtemperatur, Rh/Acetophenon = 1/215, Zeit = 48 Std

Nr.	Ligand ^a	Rh/ Ligand	Umsatz ^b	Opt. Ausb. (%) ^c [Lit.]
1		1/5	79	33 (R) [2]
2		1/2,5	74	31 (R) [2]
3	9	1/5	50	< 1
4	9	1/5	72 ^d	2
5	10	1/5	36	0
6	12	1/5	35	< 1
7	12	1/5	60 ^d	2
8	13	1/5	45	< 1

^a Katalysator in situ mit [Rh(COD)Cl]₂ präpariert. ^b Bestimmung über GC (HP 5890): Quarzkapillarsäule, 50 m OV1, 160°C. ^c Bestimmt über GC (HP 5890): 50 m Cyclodex I/P, 120°C. ^d Reihenfolgeänderung in der Zugabe der Komponenten (Silan/Acetophenon → Acetophenon/Silan).

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

gegossen. Ein braunes, zähes Öl scheidet sich an der Glaswand ab. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt und das Öl mit 10 ml Methanol aufgenommen, wobei es kristallisiert. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 43%. Smp.: 52–55°C. $[\alpha]_D^{20} = -35,7$ (c 1, Benzol). Gef.: C, 54.97; H, 6.35; N, 4.59; Cl, 23.10. $C_{14}H_{19}Cl_2N_2$ (304.2) ber.: C, 55.27; H, 6.30; N, 4.60; Cl, 23.31%.

3.2. 3-Chlor-1-(R)-menthyl-4-phenylamino-pyrrolin-2,5-dion (5)

3.3 mmol **3** werden mit 10 ml EtOH versetzt. Dazu gibt man eine Mischung aus 6 ml EtOH, 3.5 mmol Anilin und 3.5 mmol Triethylamin. Diese Mischung wird 2 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Zunächst fällt eine geringe Menge eines weißen Niederschlags aus, der verworfen wird. Das Filtrat wird um die Hälfte eingengt. In der Kälte fallen gelbe Kristalle aus, die aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausb.: 64%. Smp.: 123–125°C. $[\alpha]_D^{20} = -36.4$ (c 1, Benzol). IR (KBr, cm^{-1}): 3335 (NH); 1770, 1715 (C=O); 1660 (C=C). Gef.: C, 66.58; H, 6.95; N, 7.63; Cl, 9.90. $C_{20}H_{25}N_2O_2Cl$ (360.9) ber.: C, 66.56; H, 6.98; N, 7.76; Cl, 9.82%.

3.3. 3-Chlor-4-(R)-menthylamino-1-phenyl-pyrrolin-2,5-dion (6)

Zu 5 mmol **1** in 15 ml Ethanol wird eine Mischung aus 5 ml Ethanol, 5.1 mmol (R)-(–)-Menthylamin und 5.1 mmol Et_3N gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 60°C 2.5 Std. erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt bereits eine geringe Menge eines Niederschlags aus. Das Filtrat wird fast bis zur Trockne eingengt und mit 5 ml *n*-Hexan versetzt. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle werden aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb.: 50% Smp.: 134–136°C. $[\alpha]_D^{20} = -161.6$ (c 1, CH_2Cl_2). IR (KBr, cm^{-1}): 3310 (NH); 1775, 1720 (C=O); 1660 (C=C). Gef.: C, 66.66; H, 7.02; N, 7.71; Cl, 10.20. $C_{20}H_{25}N_2O_2Cl$ (360.9) ber.: C, 66.56; H, 6.98; N, 7.76; Cl, 9.82%.

3.4. 3-Chlor-4-phenylamino-1-((S)-1-phenylethyl)-pyrrolin-2,5-dion (7)

Verbindung **2** ($[\alpha]_D^{20} = -37.7$ (c 1, Toluol); Smp.: 53–54°C) wird mit Anilin nach Vorschrift für **5** umgesetzt und die anfallende gelbe Verbindung aus Ethanol/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb.: 73.5%. Smp. 118–120°C. $[\alpha]_D^{20} = -34$ (c 1, CH_2Cl_2). IR (KBr, cm^{-1}): 3370 (NH); 1765, 1715 (C=O); 1660 (C=C). Gef.: C, 66.24; H, 4.62; N, 8.58; Cl, 11.00. $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$ (326.8) ber.: C, 66.16; H, 4.63; N, 8.57; Cl, 10.85%.

3.5. 3-Chlor-1-(R)-menthyl-4-(R)-menthylamino-pyrrolin-2,5-dion (8)

10 mmol **3** werden in 30 ml EtOH gelöst. Dazu tropft man eine Mischung aus 10.2 mmol (R)-(–)-Menthylamin und 10.2 mmol Et_3N in 10 ml EtOH. Dieses Gemisch wird 2.5 Std. bei 60°C gerührt. Es fällt ein zitronengelber Niederschlag aus, der aus 60 ml EtOH umkristallisiert wird. Ausb.: 71%. Smp.: 169–170°C. $[\alpha]_D^{20} = -150.6$ (c 1, Benzol). IR (KBr, cm^{-1}): 3315 (NH); 1765, 1710 (C=O); 1660 (C=C). Gef.: C, 68.19; H, 9.02; N, 6.71; Cl, 8.50. $C_{24}H_{39}N_2O_2Cl$ (423.0) ber.: C, 68.14; H, 9.29; N, 6.62; Cl, 8.38%.

3.6. 3-(R)-Bornylamino-1-phenyl-4-phenylamino-pyrrolin-2,5-dion (9)

Ein Gemisch aus 3.25 mmol **4**, 6.5 mmol (R)-(+)-Bornylamin und 7.5 ml Et_3N wird 20 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die zunächst gelbe Lösung wird dunkler und ist am Ende der Reaktion rot. Während des Erhitzens fällt ein oranger Festkörper aus, der mit *n*-Hexan, anschließend zur Entfernung des Hydrochlorids mit Wasser gewaschen und aus 30 ml EtOH umkristallisiert wird. Ausb.: 48%. Smp.: 195–197°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3330 (NH); 1765, 1705 (C=O); 1645 (C=C). MS (70 eV): m/z 415 (M^+). Gef.: C, 75.20; H, 7.11; N, 10.20. $C_{26}H_{29}O_2N_3$ (415.5) ber.: C, 75.15; H, 7.03; N, 10.11%.

3.7. 1-(R)-Menthyl-3,4-bis(phenylamino)-pyrrolin-2,5-dion (10)

8.4 mmol **5**, 25 mmol Anilin und 10 ml DMSO werden 35 Std. bei 100–120°C erhitzt. DMSO wird im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit 30 ml EtOH aufgenommen, wobei ein Substanzgemisch aus einer roten und weißen Verbindung ausfällt. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol fällt die rote Verbindung in analysenreiner Form an. Ausb.: 16%. Smp.: 206–210°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3330 (NH); 1765, 1700 (C=O); 1680 (C=C). Gef.: C, 74.78; H, 7.62; N, 9.95. $C_{26}H_{31}N_3O_2$ (417.6) ber.: C, 74.79; H, 7.48; N, 10.06%.

3.8. Umsetzung von **4** mit (R)-(–)-Menthylamin in Et_3N zum Diamid **11** (s. Schema 1)

Ein Gemisch aus 3.4 mmol **4**, 10 mmol (R)-(–)-Menthylamin und 5 ml Et_3N wird 20 Std. unter Rückfluß erhitzt. Während des Erhitzens wird die Lösung dunkler, und es scheidet sich am Kolbenrand ein weißer Niederschlag ab. Dieses Hydrochlorid wird abfiltriert und mit *n*-Hexan nachgewaschen. Nach dem Einengen wird der ölige Rückstand mit EtOH versetzt, wobei ein weißes Produkt anfällt, das zweimal aus EtOH umkristallisiert wird. Ausb.: 15%. Smp.: 166–

168°C. MS (70 eV): m/z 572 (M^+). Gef.: C, 75.45; H, 9.06; N, 9.72. $C_{36}H_{52}N_4O_2$ (572.8) ber.: C, 75.48; H, 9.15; N, 9.78%.

3.9. 1-(R)-Menthyl-3-(R)-menthylamino-4-phenylamino-pyrrolin-2,5-dion (12)

3.4 mmol **4** und 13.6 mmol (R)-(–)-Menthylamin werden 23 Std. auf 110–120°C erhitzt. Nach Abkühlung wird das Substanzgemisch mit 5 ml *n*-Hexan versetzt und kräftig geschüttelt. Menthylaminhydrochlorid scheidet sich ab, und das rote Öl geht in Lösung. Das Hydrochlorid wird sofort abfiltriert und mit 2 ml *n*-Hexan nachgewaschen. Aus dem Filtrat fällt ein oranger Niederschlag aus, der nach Filtration und Waschen mit wenig *n*-Hexan aus EtOH umkristallisiert wird. Ausb.: 14%. Smp.: 183–185°C. $[\alpha]_D^{20} = -97.8$ (c 1, CH_2Cl_2). IR (KBr, cm^{-1}): 3330 (NH); 1760, 1695 (C=O); 1660 (C=C). Gef.: C, 74.98; H, 9.44; N, 8.76. $C_{30}H_{45}N_3O_2$ (479.7) ber.: C, 75.11; H, 9.46; N, 8.76%.

3.10. 3,4-Bis-(R)-(menthylamino)-1-phenyl-pyrrolin-2,5-dion (13)

12.6 mmol **6** werden mit 50.4 mmol (R)-(–)-Menthylamin 30 Std. auf 100–120°C erhitzt. Durch Zugabe von 25 ml *n*-Hexan bringt man das disubstituierte Menthylderivat in Lösung und trennt das Hydrochlorid ab. Der Niederschlag wird mit 5 ml *n*-Hexan nachgewaschen. Nach Einengen des Filtrats kristallisiert das Produkt langsam aus. Die roten Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit 2 ml *n*-Hexan und anschließend fünfmal mit 2.5 ml Wasser gewaschen. Ausb.: 18%. Smp.: 136–140°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3330 (NH); 1770, 1695 (C=O); 1665 (C=C). Gef.: C, 75.27; H, 9.48; N, 8.79. $C_{30}H_{45}N_2O_2$ (479.7) ber.: C, 75.11; H, 9.46; N, 8.76%.

3.11. Umsetzung von **4** mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin zu 3-Phenylamino-1-((S)-1-phenylethyl)-4-((S)-1-phenylethylamino)-pyrrolin-2,5-dion (14) und 1-Phenyl-3-phenylamino-4-((S)-1-phenylethylamino)-pyrrolin-2,5-dion (15)

6.25 mmol **4** werden mit 25.2 mmol (S)-(–)-1-Phenylethylamin 20 Std. auf 100–120°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit 15 ml Ether versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der 1-Phenylethylaminhydrochlorid und Phenylethylharnstoff enthält. Durch Waschen mit Wasser geht das Hydrochlorid in Lösung. Der Rückstand besteht aus reinem *N,N'*-Di-1- α -phenylethylharnstoff [22]. Ausb.: 11.8%. Smp.: 209–210°C (EtOH). $[\alpha]_D^{20} = -64.4$ (c 0.4, EtOH). MS (70 eV): m/z 268 (M^+). Das Filtrat wird eingengt, wobei ein rotes Öl zurückbleibt. Durch Flash-Chromatographie (Säule: Kieselgel 60, Laufmittel: Essigsäureethylester/*n*-Hexan (1:4)) werden daraus 10% **14** (MS

(70 eV): m/z 411 (M^+)) und 0.7% **15** (MS (70 eV): m/z 383 (M^+)) isoliert. Mit Hilfe der HPLC (Säule: SGX, Lösungsmittel: *n*-Hexan/Essigsäureethylester (95:5)) konnten in beiden Fraktionen Verunreinigungen nachgewiesen werden.

3.12. Umsetzung von **7** mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin zu **14**

Analog der Vorschrift für die Umsetzung von **4** mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin. Rotes Öl: MS (70 eV): m/z 411 (M^+).

3.13. 3-Diphenylphosphino-4-menthylamino-1-phenyl-pyrrolin-2,5-dion (16)

3 mmol **6** werden mit 4.25 mmol Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin versetzt und 20 Std. bei 110–120°C erhitzt. Bei Raumtemperatur gibt man *n*-Hexan hinzu, wobei sich zunächst eine weiße Verbindung abscheidet, die abgetrennt wird (enthält keinen Stickstoff). Nach längerem Stehen über *n*-Hexan fällt eine gelbe Substanz aus, die abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und aus 10 ml Methanol umkristallisiert wird. Ausb.: 10%. Smp.: 152–156°C. MS (70 eV): m/z 510 (M^+). IR (KBr, cm^{-1}): 3330 (NH); 1755, 1705 (C=O); 1615 (C=C). Gef.: C, 75.12; H, 6.81; N, 5.51; P, 6.29. $C_{32}H_{35}N_2O_2P$ (510.6) ber.: C, 75.27; H, 6.91; N, 5.49; P, 6.07%.

3.14. Hydrosilylierung

Die Durchführung der Hydrosilylierungen [2] und die Aufarbeitungen [23] erfolgten wie beschrieben. Die Bestimmung des Umsatzes und der optischen Reinheit wurde über die Gaschromatographie durchgeführt (Bedingungen siehe Tabelle 2).

Literatur und Noten

- 1 A. Kinting und H.W. Krause, *J. Organomet. Chem.*, 302 (1986) 259.
- 2 A. Kinting und Ch. Döbler, *J. Organomet. Chem.*, 370 (1989) 351.
- 3 A. Tillack, M. Michalik, D. Fenske und H. Goesmann, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 95.
- 4 H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369.
- 5 H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.
- 6 H. Brunner, R. Becker und G. Riepl, *Organometallics*, 3 (1984) 1354.
- 7 H. Brunner und P. Brandl, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2 (1991) 919.
- 8 R. Oda, Y. Hayashi und T. Takai, *Tetrahedron*, 24 (1968) 4051.
- 9 D. Fenske und H.J. Becher, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2115.
- 10 M. Augustin und M. Köhler, *Z. Chem.*, 17 (1977) 215.
- 11 M. Augustin und M. Köhler, *Z. Chem.*, 21 (1981) 19.
- 12 H. Leismann, G. Marzolph, H.-D. Scharf und M. Behruzi, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2591.
- 13 M. Michalik und A. Tillack, Publikation in Vorbereitung.
- 14 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart-New York, 1992.

- 15 H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart-New York, 1984.
- 16 G.M. Sheldrick, SHELX-76 und SHELXS-86, *Programme zur Kristallstrukturbestimmung*, Cambridge (1976) bzw. Göttingen (1986); E. Keller, SCHAKAL-86, *A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecules and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.
- 17 Kristalldaten von **12**: P1, Zahl der Formeleinheiten 2, $a = 806.9$ (4), $b = 1371.2$ (9), $c = 1410.8$ (8) pm, $\alpha = 85.81$ (5), $\beta = 73.83$ (4), $\gamma = 76.25$ (4)°, röntgenographische Dichte 0.991 g cm^{-3} , Meßtemperatur 215 K, Zahl der gemessenen Reflexe 4937, Zahl der unabhängigen Reflexe 4077, Strukturlösung/Verfeinerung: Paterson-Methode, C-, O- und N-Atomlagen anisotrop verfeinert, H-Lagen nicht bestimmt, R, R_w : 0.111, 0.111.
- 18 N.L. McNiven und J. Read, *J. Chem. Soc. (London)*, (1952) 153.
- 19 H. Schumann und W.-W. du Mont, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 2261.
- 20 K. Merzweiler, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, 1986, p. 92.
- 21 E. Kauder, *J. Prakt. Chem.*, **31** (1885) 1.
- 22 E. Ohlssen, *Chem. Ber.*, **49** (1916) 1344.
- 23 M.E. Wright, S.A. Svejda und A.M. Arif, *Inorg. Chem. Acta*, **175** (1990) 13.