

ASYMMETRISCHE KATALYSEN

XXVII *. Rh-KOMPLEXE MIT VON TROPOLON ABGELEITETEN OPTISCH AKTIVEN LIGANDEN

HENRI BRUNNER* und ALFONS KNOTT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (B.R.D.)

REINHARD BENN und ANNA RUFÍNSKA

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)
(Eingegangen den 12. Juni 1985)

Summary

In tropolone, the oxygen atoms were replaced stepwise by NC*HMePh groups. The resulting compounds were introduced as anionic ligands into Rh(COD) complexes. The new ligands and complexes were analytically and spectroscopically characterized. The conformation of the NCH(Me)(Ph) substituent in the Rh(COD) complex of the troponimate anion was determined by NOE ^1H NMR difference spectroscopy. Only small optical inductions were obtained in the asymmetric hydrosilylation of acetophenone with diphenylsilane using the in situ catalysts from $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ and the new ligands as well as the new complexes. The enantiomeric excess rose to 5 and 33%, respectively, when (+)-norphos and (–)-diop were used as cocatalysts and the new complexes as procatalysts.

Zusammenfassung

In Tropolon wurden die O-Atome schrittweise durch NC*HMePh-Gruppen ersetzt. Die dabei erhaltenen Verbindungen wurden als anionische Liganden in Rh(COD)-Komplexe eingeführt. Die Charakterisierung der neuen Liganden und Komplexe erfolgte analytisch und spektroskopisch. Die Konformation des NCH(Me)(Ph)-Substituenten im Rh(COD)-Komplex des Troponiminat-Anions wurde mit Hilfe der NOE- ^1H -NMR-Differenzspektroskopie bestimmt. Bei der asymmetrischen Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan ergaben sowohl In-situ-Katalysatoren aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und den neuen Liganden als auch die

* Mitteilung XXVI, siehe Lit. 1.

neuen Komplexe nur geringe optische Induktionen. Der Enantiomerenüberschuss steigt auf 5 bzw. 33%, wenn (+)-Norphos bzw. (–)-Diop als Cokatalysatoren und die neuen Komplexe als Prokatalysatoren eingesetzt werden.

Einleitung

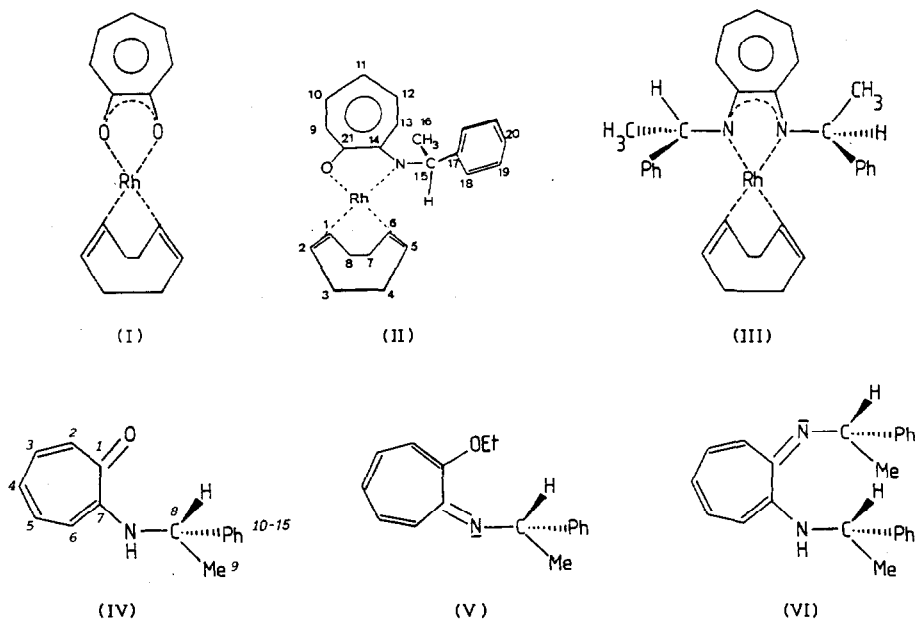
In einem enantioselektiven Katalysator sollte die induzierende Chiralität den Koordinationsstellen möglichst nahe sein, an denen die prochiralen Substrate in die optisch aktiven Produkte umgewandelt werden [2]. Diesem Gedanken folgend, haben wir eine Reihe von NN- und PN-Chelatliganden hergestellt, die am Stickstoffatom chirale Substituenten tragen [3–12]. Die Asymmetriezentren in den Seitenketten an den N-Atomen übertragen die chirale Information dabei so gut auf die benachbarten Koordinationsstellen von Rh-Katalysatoren, dass insbesondere bei der enantioselektiven Hydrosilylierung von Ketonen hohe optische Induktionen erzielt werden konnten.

Wir versuchten daher, das Konzept der induzierenden Chelatliganden mit seitlichem Asymmetriezentrum auf das Tropolonsystem auszudehnen, das aufgrund seiner Aromatizität [13] besonders stabile Komplexe ergeben sollte. Ausgehend vom bekannten Cyclooctadien-1,5-rhodium-Komplex des Tropolonations I [14] (Schema 1) sollten die O-Atome schrittweise durch NC*HMePh-Gruppen ersetzt werden [15]. Die Komplexe II und III (Schema 1) sollten dann in die enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan eingesetzt werden [15].

Darstellung der Liganden IV und VI

Tropolon wurde aus Cyclopentadien und Dichloracetylchlorid dargestellt [16]. Es lässt sich leicht wie die vinyloge Benzoesäure mit Thionylchlorid in sein "Säurechlorid" 2-Chlortropon überführen [17]. Setzt man 2-Chlortropon in Methanol bei Gegenwart von Triethylamin mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin um, so erhält man (–)-2-[(S)-1-Phenylethyl]aminotropon IV (Schema 1) nach Extraktion als hellgelbes, körniges Pulver mit 50% Ausbeute. Vor der Umsetzung zu VI muss die Ketofunktion in IV durch Alkylierung mit $\text{OEt}_3^+ \text{BF}_4^-$ aktiviert werden [18]. Der dabei entstehende Iminoether V (Schema 1) wird in Ethanol mit (S)-(–)-1-Phenylethylamin umgesetzt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie wird (–)-1-[(S)-1-Phenylethyl]amino-7-[(S)-1-phenylethyl]imino-1,3,5-cycloheptatrien VI (Schema 1) in Ausbeuten unter 10% als gelber Feststoff erhalten. Über andere Aminoderivate von Tropolon [18–21] und ihre Metallkomplexe [22,23] wurde bereits berichtet.

Das Massenspektrum von IV enthält den Molekülpeak mit hoher Intensität bei 70 eV-Elektronenstossionisation. Das gleiche gilt für das Felddesorptionsmassenspektrum von VI. In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen IV und VI sind die fünf Protonen des aromatischen Siebenrings deutlich aufgespalten [24–26]. Das Methin-Proton der N-Seitenkette in IV koppelt sowohl mit dem Methyl- als auch dem NH-Proton unter Bildung eines Quintetts mit den relativen Intensitäten 1/4/6/4/1 [27]. Das CH-Signal der N-Seitenketten von VI dagegen ergibt durch Kopplung mit der CH_3 -Gruppe ein Quartett. Die ^1H -NMR-, die ^{13}C -NMR-Parame-



SCHEMA 1

ter und die spezifischen Drehwerte der Verbindungen IV und VI finden sich im Experimentellen Teil (IR-Spektren siehe Ref. 15).

Darstellung der Komplexe II und III

Die Verbindungen II und III werden aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, den Liganden IV bzw. VI und $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{HSO}_4^- / \text{KOH}$ in CH_2Cl_2 dargestellt [6]. Die Ausbeuten der orangefarbenen Feststoffe II und III betragen nach Säulenchromatographie und Umkristallisation 70%. Auch der bisher über das Ti-Salz des Liganden erhaltene Tropolonat-Komplex I [14] kann auf diese Weise leicht hergestellt werden [15].

Die Komplexe I und II ergeben bei 70 eV-Elektronenstossionisation im Massenspektrum den Molekülpeak mit hoher Intensität. Gleiches gilt für das Felddesorptionsmassenspektrum von III in Toluol. Die vier olefinischen Protonen des COD-Liganden sind in II und III im Gegensatz zu I in zwei Signalgruppen zu je zwei Protonen aufgespalten. Die Signale des aromatischen Siebenrings erscheinen bei höherem Feld als die des Phenylrings. Die ^1H -NMR-, die ^{13}C -NMR-Parameter, einschliesslich der Zuordnungen der C-Atome des Siebenrings der Komplexe II und III, sowie die Drehwerte von II sind im Experimentellen Teil angegeben (IR-Spektren siehe Ref. 15).

Konformationsanalyse des Komplexes II mittels NOE-Differenzspektroskopie

Mit Hilfe von 400 MHz- ^1H -NMR- (300 K, 233 K) und 101 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren (Angaben im Experimentellen Teil) wurde versucht, alle Protonen von II zuzuordnen. Die Vorzugskonformation des C^*HMePh -Restes wurde aus NOE-Differenzspektren bei 233 K abgeleitet.

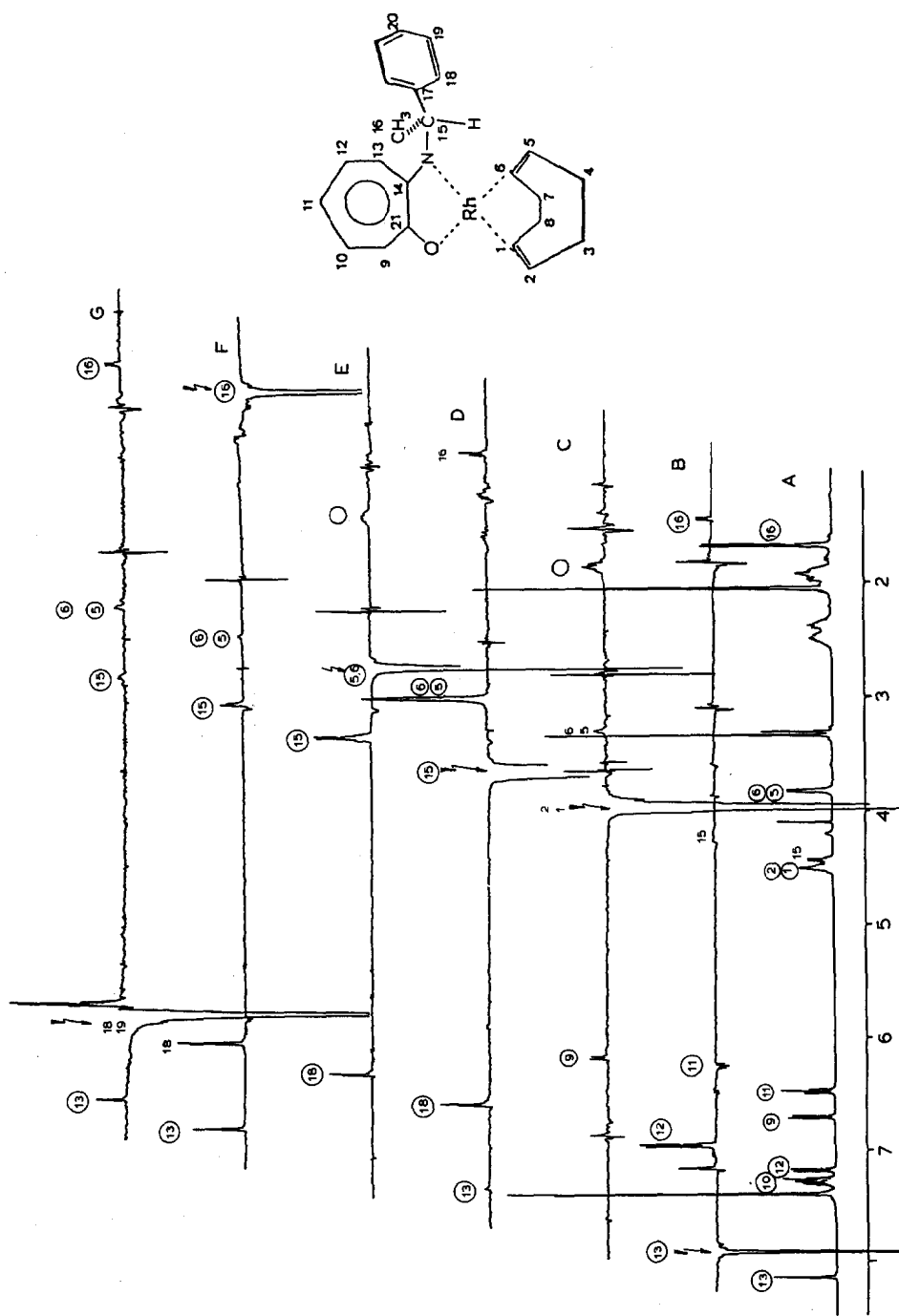


Fig. 1. 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum von II in Aceton- d_6 (δ 2.05) bei 233 K. A normales Spektrum; B-G NOE-Differenzspektren. Die gesättigten Signale sind durch einen Pfeil markiert. Die positiven Signale rühren von Overhauser-Effekten her [8,30–32].

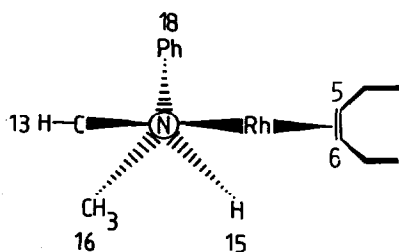
In Fig. 1 sind die NOE-Differenzspektren B–G über dem 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum A von II jeweils nach rechts versetzt angeordnet (Beschreibung von Technik und Grundlagen siehe Lit. 28–32, 8). In den NOE-Spektren erscheinen die gesättigten Signale in Emission, während die Absorptionssignale auf räumliche Nachbarschaft hinweisen.

Spektrum B zeigt, dass das Siebenringproton 13 sich in räumlicher Nähe insbesondere zu Proton 12 und den Protonen 16 der Methylgruppe des chiralen C-Atoms befindet, während die Wechselwirkung mit dem Methin-H des asymmetrischen C-Atoms 15 nur sehr schwach ausgeprägt ist. Im Vergleich dazu zeigen die *o*-Phenylprotonen 18 eine mittlere Signalverstärkung. Das Spektrum C beweist die Wechselwirkung der olefinischen Protonen 1 und 2 des COD-Liganden mit dem zur Sauerstofffunktion *o*-ständigen Proton 9 des Siebenrings.

Aus den Spektren D und E lässt sich die Vorzugskonformation besonders deutlich ablesen. In Spektrum D wird auf das Methin-Proton 15 des optisch aktiven Zentrums eingestrahlt. Die geringe Intensität des Protons 13 lässt erkennen, dass Proton 15 relativ weit vom Siebenring entfernt ist, während es sich nahe den COD-Doppelbindungsprotonen 5 und 6 sowie den *o*-Phenyl-Protonen 18 und den Methyl-Protonen 16 aufhält. Bei Sättigung der COD-Protonen 5 und 6 (Spektrum E) treten die Protonen 18 (*o*-Phenyl) und 15 (Methin-H) in Absorption auf, eine Bestätigung des Ergebnisses von Spektrum D.

Spektrum F zeigt, dass die Methylprotonen 16 dem zur Stickstoff-Gruppe *o*-ständigen Proton 13 des Siebenrings und den *o*-Phenyl-Protonen 18 benachbart sind. Die Wechselwirkung mit den olefinischen Protonen 5 und 6 der COD-Einheit sind gerade noch erkennbar. Spektrum G weist die räumliche Nähe der Protonen 13 zu den Phenylprotonen 18 und 19 nach. Schwache Absorption zeigen auch die Protonen 5 und 6, 15 und 16.

Daraus ergibt sich für Komplex II die in Schema 2 abgebildete Vorzugskonformation (Newman-Projektion längs N–C*), mit dem Methin-H in der Nähe einer olefinischen Doppelbindung des COD-Liganden und der Methylgruppe nahe dem zur Stickstofffunktion *o*-ständigen Proton des aromatischen Siebenrings. Die Konformation des C*HMePh-Restes in II ist damit ähnlich wie im bereits erwähnten Komplex (COD)Rh(LL) [6] bzw. in den (COD)Rh-Komplexen mit neutralen Pyridinimin- und anionischen Pyrrolimin-Liganden [8,30–32]. Dieses Ergebnis ist überraschend, da sich in allen bisher untersuchten Komplexen am C-Atom neben der NC*HMePh-Gruppe der kleine Wasserstoffs substituent befand, in Komplex II dagegen die wesentlich grössere CH-Gruppe des Siebenrings, die in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}$



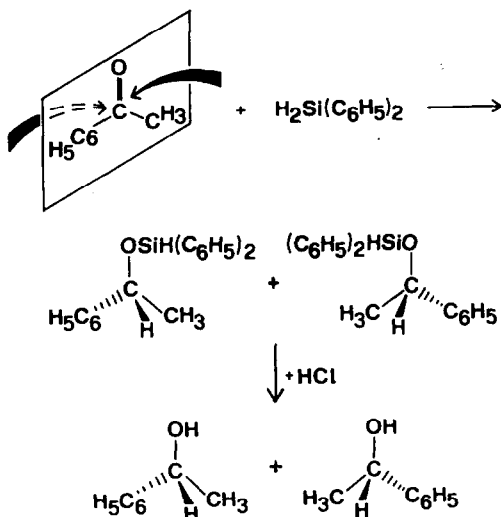
SCHEMA 2

TABELLE 1

HYDROSILYLIERUNG VON 2.0 ml ACETOPHENON MIT 3.4 ml DIPHENYLSILAN OHNE LÖSUNGSMITTEL UND VERSCHIEDENEN KATALYSATOREN (Temperatur 0 → 20°C [3,7,15,33])

Nr.	Katalysator	Rh/ Ligand	Rh/ Substrat	Reakt.- zeit (h)	Umsatz (%)	Anzahl Katalysen	opt. Ausb. (% e.e.)	Streuung (± % e.e.)
1	II	—	1/230-1/590	90-427	51-89	8	0.8 (S)	0.7
2	[Rh(COD)Cl] ₂ /IV	1/1.5-1/20	1/550-1/605	63-427	55-71	12	0.6 (S)	0.5
3	[Rh(COD)Cl] ₂ /VI ^a	1/0.8-1/2.9	1/390-1/695	94	77-88	6	0.1 (R)	—
4	I/(-)-Diop	1/1	1/520-1/850	88-409	75-98	4	32.7 (R)	1.3
5	II/(-)-Diop	1/1	1/705-1/820	137-409	91-98	4	32.8 (R)	1.4
6	I/(+)-Norphos	1/1.0-1/1.1	1/570	92-427	98-100	3	5.4 (R)	1.0
7	II/(+)-Norphos	1/1.0-1/1.1	1/425-1/980	92-427	93-99	5	4.4 (R)	1.9

^a In 1 ml THF.



SCHEMA 3

amidinato- und -thioamidato-Komplexen eine andere Einstellung der C*HMePh-Gruppe gegenüber dem H-Substituenten erzwingt [2].

Asymmetrische Hydrosilylierung

Acetophenon lässt sich durch Addition einer der Si-H-Bindungen von Diphenylsilan zum Silylether umsetzen, aus dem die Diphenylsilylgruppe durch Hydrolyse leicht abgespalten werden kann. Dabei entsteht 1-Phenylethanol (Schema 3). Die Durchführung und die Aufarbeitung der Hydrosilylierungen sowie die Bestimmung von Umsatz und optischer Ausbeute erfolgt wie beschrieben [15,33].

Für die Katalyse wurden sowohl In-situ-Katalysatoren aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und den Liganden IV und VI als auch der isolierte Komplex II eingesetzt. Ausserdem wurden zusätzlich stöchiometrische Mengen an (–)-Diop oder (+)-Norphos einerseits zu den achiralen Prokatalysatoren $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und I, andererseits zum chiralen Prokatalysator II zugesetzt, um zu überprüfen, ob sich eine doppelte Stereoselektion nachweisen lässt.

Die Ergebnisse der 42 durchgeführten katalytischen Hydrosilylierungen enthält Tab. 1. Bei Verwendung des stöchiometrischen Komplexes II als Katalysator erhielten wir mit 0.8% e.e. (Nr. 1) ähnlich niedrige optische Induktionen wie mit dem konstitutionsisomeren Komplex $(\text{COD})\text{Rh}(\text{LL})$, dessen Ligand (LL) das Anion des Salicylaldehyd-Derivates von (*S*)-1-Phenylethylamin ist [6]. Wie bei Komplex $(\text{COD})\text{Rh}(\text{LL})$ lassen sich die niedrigen optischen Ausbeuten auch bei Komplex II nicht mit einer Racemisierung in Lösung erklären, da er sich sowohl in CHCl_3 als auch in CH_3OH als konfigurationsstabil erwies [15]. Auch mit In-situ-Katalysatoren aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und den Liganden IV und VI, in unterschiedlichen Rh/Ligand-Verhältnissen eingesetzt, konnten keine höheren Induktionen erreicht werden (Nr. 2, 3).

Mittels Felddesorptionsmassenspektrometrie konnten wir zeigen, dass bei Zugabe von (–)-Diop zum Komplex I die Verbindung $(\text{Diop})\text{Rh}(\text{Tropolonat})$ entsteht [15].

Mit Katalysatoren, erhalten durch Zusatz stöchiometrischer Mengen an (–)-Diop zum Tropolonat-Komplex I ergaben sich Enantiomerenüberschüsse von 32.7% e.e. (Nr. 4). Mit dem optisch aktiven Komplex II anstelle des nichtchiralen Komplexes I wurden die gleichen Ergebnisse erzielt (Nr. 5). Die Chiralität in II leistet damit keinen Beitrag zu einer doppelten Stereoselektion bei der katalytischen Hydrosilylierung. Auch die Systeme I/(+)-Norphos und II/(+)-Norphos führten mit etwa 5% e.e. (R) zu denselben Werten (Nr. 6, 7). Komplex II sollte mit (+)-Norphos und mit (–)-Norphos diastereomere Katalysatoren bilden. Auch diese beiden Systeme ergaben jedoch gleich Werte von etwa 5% e.e. bei unterschiedlichen Produktkonfigurationen für (+)- und (–)-Norphos. Da der Prokatalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ zusammen mit (–)-Diop bzw. (+)-Norphos bei der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan optische Ausbeuten von 28–30% e.e. (R) [34,35] bzw. 3% e.e. (R) [34] erbringt, sind die Komplexe I und II keine wesentlich besseren Prokatalysatoren als das leicht zugängliche $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Der Ligand IV ergibt bei der $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -katalysierten enantioselektiven Reaktion von Diazoessigsäureethylester mit 1,1-Diphenylethylen das optisch aktive Cyclopropan-Derivat 2,2-Diphenylcyclopropancarbonsäureethylester mit einer optischen Induktion von 3% e.e. bei chemischen Ausbeuten von 65% [10].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Chromatographie diente Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II–III).

Darstellung von (–)-2-[(S)-1-Phenylethyl]aminotropon (IV)

13.9 g 2-Chlortropon (0.11 mol) werden zusammen mit 16.0 g trockenem Triethylamin (22.5 ml/0.16 mol) in 200 ml absolutem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man 16.4 g (S)-(–)-1-Phenylethylamin (17.4 ml/0.16 mol), wobei sich die Farbe von gelb nach orange vertieft. Man kocht 20 h am Rückfluss, zieht dann das Lösungsmittel zusammen mit überschüssigen Edukten ab und erhält einen braunen Feststoff. Anschliessend trocknet man 8 h bei 110–120°C am Hochvakuum. Das Triethylaminhydrochlorid wird durch Extraktion mit Pentan abgetrennt. IV beginnt dabei nach einigen Extraktionszyklen in Form eines hellgelben, körnigen Pulvers auszufallen. Es wird abfiltriert (8.3 g); aus der Mutterlauge erhält man durch Einengen weitere 2.6 g. Gesamtausbeute 10.9 g (43%). Umkristallisation aus n-Hexan, Ether und Tetrachlorkohlenstoff (4/5/1) ergibt IV in Form gelber Säulen. Smp. 79–82°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int): δ (250 MHz) 7.55 (br, 1H, NH), 7.45–7.20 (m, 5H, Phenyl), 7.08–7.00, 6.65–6.60, 6.35 (m, 5H, Siebenring), 4.67 (m, 1H, CH), 1.66 (d, 3H, CH_3 , 3J 6.91 Hz). $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int): δ (22.64 MHz) 176.8 (C(1)); 154.3 (C(7)); 142.5 (C(10)); 137.1, 136.0, 129.1, 128.6, 127.4, 125.6, 122.4, 110.1, 52.8 (C(8)); 24.4 (C(9)). Optische Drehung: (α 1.0, MeOH) $[\alpha]_{589}^{20} - 572^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 621^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 806^\circ$. Massenspektrum (CH_5 , 70 eV): m/e 225 (M^+ , 63%), 210 ($M^+ - \text{CH}_3$, 5%), 121 ($M^+ - \text{PhCH}=\text{CH}_2$, 61%), 105 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$, 100%). Analyse von IV: Gef.: C, 80.07; H, 6.83; N, 6.08. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ ber.: C, 79.97; H, 6.71; N, 6.22%. Mol.-Gew. 225.29.

Darstellung von (–)-1-[(S)-1-Phenylethyl]amino-7-ethoxy-1,3,5-cycloheptatrien (V)

1.59 g (–)-2-[(S)-1-Phenylethyl]aminotropon (6.9 mmol) werden in 20 ml

trockenem Methylenchlorid gelöst und mit 10 ml HMPA (10.2 g/55 mmol) versetzt. Et_3OBF_4 (17.5 mmol) wird in Form einer 1 M Lösung in CH_2Cl_2 zugegeben. Man erhitzt 15 h am Rückfluss und erhält nach Abziehen des Lösungsmittels ein braunschwarzes, zähes Öl. Dieses wird mit H_2O gewaschen und, nachdem mit Na_2CO_3 basisch gemacht wurde, mit CHCl_3 ausgeschüttelt. Nach dem Einengen der Chloroformphase wird das ölige, rote Imin V ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Darstellung von (–)-1-[(S)-1-Phenylethyl]amino-7-[(S)-1-phenylethyl]-imino-1,3,5-cycloheptatrien (VI)

Das erhaltene V wird in 100 ml Ethanol gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1.05 ml (S)-(–)-1-Phenylethylamin (8.3 mmol/1.00 g), gelöst in 100 ml Ethanol, versetzt. Nach zwei Tagen Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und das rote Öl 8 h bei 80°C am Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch mehrmalige Säulenchromatographie an 30 cm Al_2O_3 mit Toluol/Petrolether (1/1). Dabei läuft das Produkt als breite, gelbe Zone. Man rührt das beim Einengen erhaltene gelbe Öl in Pentan und zieht dann das Lösungsmittel ab. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Vorgangs wird das Produkt fest. Ausbeute: 195 mg (9%). Smp. 68.5–70°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int): δ (250 MHz) 8.22 (br, 1H, NH); 7.38–7.14 (m, 10H, Phenyl); 6.63–6.55, 6.24–6.19 und 6.07–5.99 (m, 5H, Siebenring), 4.75 (q, 2H, CH), 1.58 (d, 6H, CH_3 , 3J 6.63 Hz). Optische Drehung: (c 1.0, CHCl_3) $[\alpha]_{589}^{20}$ –366°, $[\alpha]_{578}^{20}$ –404°, $[\alpha]_{546}^{20}$ –552°. Massenspektrum (FD in Toluol): m/e 328 (M^+ , 100%), 656 ($2M^+$, 25%) ohne Fadenheizung; ab 3 mA nur M^+ . Analyse von VI: Gef.: C, 81.37; H, 7.06. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2$ ber.: C, 84.11; H, 7.37%. Mol.-Gew. 328.46.

Darstellung von 1,5-Cyclooctadien(2-[(S)-1-phenylethyl]aminotroponato)rhodium(I), (II)

398 mg $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.81 mmol), 200 mg (–)-2-[(S)-1-Phenylethyl]aminotropon IV (0.89 mmol) und 60 mg $\text{Bu}_4\text{NH}\text{SO}_4$ (0.17 mmol) werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst. Hierzu tropft man 550 mg KOH (9.8 mmol) in 5 ml H_2O , rührt 4 Tage bei Raumtemperatur und schüttelt dann mit H_2O aus. Die organische Phase wird nach dem Trocknen über Na_2SO_4 abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen gelborangen Feststoff, der bei –50°C über Al_2O_3 chromatographiert wird. Mit CH_2Cl_2 /Pentan (1/1) läuft II als breite gelbe Zone. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in n-Hexan auf und filtriert. Aus Pentan kristallisiert II in Form langer, oranger Säulen. Ausbeute 501 mg (71%). Smp. 125–128°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int): δ (400 MHz) 8.14 (s, 1H, H(13)), 7.40 ("d", 4H, H(18, 18') und H(19, 19')), 7.30 (m, 1H, H(20)), 7.26 (m, 1H, H(10)), 7.18 (m, 1H, H(12)), 6.70 (d, 1H, H(9)), 6.47 (t, 1H, H(11)), 4.50 (m, 2H, H(1 und 2)), 4.43 (q, 1H, H(15)), 3.82 (m, 2H, H(5) und H(6)), 2.48, 2.37 und 1.92 (m, br, 8H, H(3/4) und (7/8)), 1.67 (d, 3H, H(16)). $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int): δ (100.62 MHz) 165.9 (C(13)), 165.8 (C(21)) *, 143.8 (C(17)), 136.1 (C(11)) *, 135.1 (C(10)) *, 129.2 (C(19)), 128.1 (C(18)), 127.9 (C(20)), 121.4 (C(9)) *, 119.7 (C(14)) *, 114.5 (C(12)), 84.8 (C(1)), 84.7 (C(2)), 73.1 (C(5)), 7.14 (C(6)), 60.2 (C(15)), 32.2 (C(3)), 31.2 (C(4)), 29.5–30 (C(7)) **, 29.1 (C(8)), 21.9 (C(16)). Optische Drehung: (c 1.0, CHCl_3) $[\alpha]_{589}^{20}$

* Zuordnung nicht gesichert.

** Überlagert von Lösungsmittelbanden.

+ 193°, $[\alpha]_{578}^{20} + 210^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 276^\circ$; (*c* 1.0, MeOH) $[\alpha]_{589}^{20} - 50^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 52^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 67^\circ$. Massenspektrum (CH₅, 70 eV): *m/e* 435 (*M*⁺, 52%), 327 (*M*⁺ - COD, 100%), 225 (Ligand, 51%), 208 (20%), 121 (2-Aminotropon, 45%), 105 (PhCHCH₃⁺, 82%); (FD, Toluol): *m/e* 435 (*M*⁺) bei 3–12 mA Fadenheizung. Analyse von II: Gef.: C, 63.69; H, 5.93; N, 3.39. C₂₃H₂₆NORh ber.: C, 63.45; H, 6.02; N, 3.22%. Mol.-Gew. 435.37.

Darstellung von 1,5-Cyclooctadien(1-[(S)-1-phenylethyl]amino-7-[(S)-1-phenylethyl]imino-1,3,5-cycloheptatrien) rhodium(I), (III)

145 mg (–)-1-[(S)-1-Phenylethylamino]-7-[(S)-1-phenylethylimino]-1,3,5-cycloheptatrien VI (0.44 mmol) werden in Gegenwart von 110 mg [Rh(COD)Cl]₂ (0.22 mmol) und 13 mg Bu₄NHSO₄ (0.04 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst. Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von 118 mg KOH (2.1 mmol) in 1.5 ml H₂O zugetropft. Man rührt bei 20°C 15 h und trennt dann die organische Phase ab. Die wässrige Phase wird nochmals mit CH₂Cl₂ gewaschen. Dann werden die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Benzen gelöst und über Al₂O₃ chromatographiert. Das Produkt läuft mit Benzen/Ether (1/1) als gelbe Zone. Nach Umkristallisation aus Pentan/Toluol erhält man III als orange-farbenes Pulver. Ausbeute: 164 mg (69%). Smp. 107–109°C.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS int): δ (60 MHz) 7.70–7.20 (m, 10H, Phenyl), 6.90–6.00 (m, 5H, Siebenring), 5.00–4.20 (m, 4H, CH von Aminotroponiminat und COD), 4.00–3.70 (m, 2H, CH von COD), 2.80–1.60 (m, 8H, CH₂ von COD), 1.65 (d, 6H, CH₃ von CH₂ überlagert). Massenspektrum (FD in Toluol): *m/e* = 538 (*M*⁺, 100%), 328 (Ligand, 23%) bei 10 mA Fadenheizung. Analyse von III: Gef.: C, 67.99; H, 6.45. C₃₁H₃₅N₂Rh ber.: C, 69.14; H, 6.55%. Mol.-Gew. 538.54.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Brunner und R. Becker, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 897.
- 3 H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 769.
- 4 H. Brunner, G. Riepl und H. Weitzer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 331; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 445.
- 5 H. Brunner und A.F.M.M. Rahman, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 710.
- 6 H. Brunner und A.F.M.M. Rahman, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1332.
- 7 H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.
- 8 H. Brunner, P. Beier und G. Riepl, *Organometallics*, im Druck.
- 9 H. Brunner, R. Becker und G. Riepl, *Organometallics*, 3 (1984) 1354.
- 10 H. Brunner und W. Miehl, *Monatsh. Chem.*, 115 (1984) 1237.
- 11 H. Brunner und H. Weber, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 12 H. Brunner, W. Li und H. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 359.
- 13 P.L. Pauson, *Chem. Rev.*, 55 (1955) 9.
- 14 M. Valderrama, H. Rafart und L.A. Oro, *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 221.
- 15 A. Knott, Dissertation, Universität Regensburg 1985.
- 16 R.A. Minns, *Org. Synth.*, 57 (1977) 117.

- 17 W. v. E. Doering und L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 5683.
- 18 S. Imajo, K. Nakanishi, M. Roberts, S.J. Lippard und T. Nozoe, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 2071.
- 19 W.R. Brasen, H.E. Holmquist und R.E. Benson, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3125.
- 20 R.E. Benson, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 5948.
- 21 W.R. Brasen, H.E. Holmquist und R.E. Benson, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 995.
- 22 M.C. Woods, H.-C. Chiang, Y. Nakadaira und K. Nakanishi, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 522.
- 23 A.F.M.M. Rahman, H. Schmidbaur, H. Brunner und R. Benn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984, S. 272.
- 25 R.G. Sutherland, A. Piorko und C. Chuck Lee, Organometallics, 3 (1984) 331.
- 26 B.F.G. Johnson, P. McArdle und J.R. Norton, Chem. Lett., (1974) 497.
- 27 H. Brunner, H. Weber, I. Bernal und G.M. Reisner, Organometallics, 3 (1984) 163.
- 28 R. Benn, J. Klein, A. Ruffńska und G. Schroth, Z. Naturforsch., B 36 (1981) 1595.
- 29 R. Benn, A. Ruffńska und G. Schroth, J. Organomet. Chem., 217 (1981) 94.
- 30 H. Brunner, G. Agrifoglio, R. Benn und A. Ruffńska, J. Organomet. Chem., 217 (1981) 365.
- 31 H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal, G.M. Reisner und R. Benn, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 179.
- 32 H. Brunner, G. Riepl, R. Benn und A. Ruffńska, J. Organomet. Chem., 253 (1983) 93.
- 33 E. Thalhammer, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg 1985.
- 34 G. Riepl, Dissertation, Universität Regensburg 1983.
- 35 H.B. Kagan, Pure and Appl. Chem., 43 (1975) 401.