

**Stichwörter:** Azoverbindungen • Bindungsordnung • EPR-Spektroskopie • Kupfer • Radikalanionen

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 508, 1555, 1624, zit. Lit.
- [2] a) C. S. Johnson, R. Chang, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3183; b) U. Krynitzy, F. Gerson, N. Wiberg, M. Veith, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 755; c) T. Shida, *Adv. Radiat. Res. Phys. Chem.* **1973**, *2*, 469; d) R. Sustmann, R. Sauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1248; e) G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K. Chang, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4646; f) F. A. Neugebauer, H. Weger, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2703; g) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3442; h) T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 194.
- [3] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**.
- [4] W. Kaim, R. Reinhardt, J. Fiedler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2493.
- [5] a) Synthese von abcp: Eine Lösung von LiOCl (50 g, 0.856 mol) in 300 mL Wasser wurde bis zur beginnenden Erstarrung gekühlt (Badtemperatur  $-30^{\circ}\text{C}$ ). Dazu wurde langsam eine Lösung von 5 g (52.5 mmol) 2-Aminopyrimidin in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die orangefarbene Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  2/1), um die roten mono- und dichlorierten Azoverbindungen zu trennen. Ausb. 1.20 g (18%). Korrekte  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6$ -Analyse;  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.93$  (s). – b) Synthese von **1**- $\text{PF}_6$ : abcp (51 mg, 0.20 mmol) und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_4](\text{PF}_6)$  (503 mg, 0.40 mmol) wurden 2 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Zusatz von  $\text{Et}_2\text{O}$  fiel das dunkelblaue Produkt aus, das wieder in 10 mL THF aufgelöst wurde. Vorsichtige Zugabe von etwa 1 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  lieferte 178 mg (0.10 mmol, 54%) eines dunkelblauen, teilweise kristallinen Materials. Als Reduktionsmittel vermuten wir überschüssiges  $\text{PPh}_3$  (siehe: J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 61). EPR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 298 K oder 110 K):  $g = 2.0077$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 300 K):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 700 (1560), 560 (2350), 403 (6400), 373 (6270) nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ); Cyclovoltammetrie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$   $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ):  $E_{\text{pa}}(\text{ox}) = 1.42\text{ V}$ ,  $E_{1/2}(\text{red1}) = 0.06\text{ V}$ ,  $E_{1/2}(\text{red2}) = -0.75\text{ V}$  gegen  $\text{Fc}^+/\text{Fc}^0$  bei  $100\text{ mV s}^{-1}$  Vorschubgeschwindigkeit.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**- $(\text{PF}_6) \cdot 2\text{THF}$ :  $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_6\text{P}_5 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $M_r = 1720.50\text{ g mol}^{-1}$ , Kristallabmessungen  $0.4 \times 0.3 \times 0.6\text{ mm}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.5353(9)$ ,  $b = 14.4228(10)$ ,  $c = 14.8086(11)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.040(5)^{\circ}$ ,  $\beta = 70.643(6)^{\circ}$ ,  $\gamma = 66.855(5)^{\circ}$ ,  $V = 2124.2(3)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.439\text{ g cm}^{-3}$ ,  $3.08^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ ; 8694 Reflexe (7472 unabhängig;  $h = -14$  bis  $14$ ,  $k = -17$  bis  $18$ ,  $l = -18$  bis  $19$ ) wurden bei  $-90^{\circ}\text{C}$  beobachtet, 7198 Reflexe wurden für die Verfeinerung verwendet.  $R = 0.0578$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.1748$ ; Siemens-P4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator und  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $0.71073\text{ \AA}$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (Siemens SHELXS-86) und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-93, volle Matrix). Zwei Lösungsmittelmoleküle waren zu berücksichtigen, wovon eines fehlgeordnet war. Anisotrope thermische Parameter wurden für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingeführt und unabhängig verfeinert (Reitermodell). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101074“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] W. Kaim, S. Kohlmann, J. Jordanov, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 217.
- [8] H. S. Freeman, S. A. McIntosh, P. Singh, *Dyes Pigm.* **1997**, *35*, 11.
- [9] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 661 und 672.

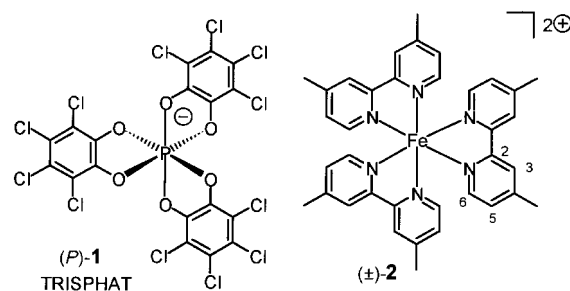
- [10] M. Moscherosch, J. S. Field, W. Kaim, S. Kohlmann, M. Krejciak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 211.
- [11] Eine Alternative ist die „Tripelion“-Formulierung  $\text{Cu}^+/(abcp^-)/\text{Cu}^+$ , siehe: H. Bock, H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7622; H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Bögel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [12] Anmerkung bei der Korrektur (24.07.98): Über die Molekülstruktur von Ru-Komplexen azoaromatischer Radikalanionen berichten in Kürze A. Chakravorty et al.

## Diastereoselektive Ionenpaarbildung des TRISPHAT-Anions mit $\text{Tris}(4,4'\text{-dimethyl-2,2'\text{-bipyridin})\text{eisen(II)}^{*}$

Jérôme Lacour,\* Jonathan J. Jodry, Catherine Ginglinger und Sonya Torche-Haldimann

Die Induktion optischer Aktivität bei racemischen Mischungen konfigurativer labiler Moleküle durch eine chirale Umgebung ist ein bedeutendes, an mehreren Systemen untersuchtes Phänomen.<sup>[1]</sup> Optisch aktive Anionen können z. B. optische Aktivität an organischen Kationen oder kationischen Komplexen herbeiführen.<sup>[2]</sup> Dabei wurde das Ausmaß der asymmetrischen Induktion durch chiroptische Messungen qualitativ, aber nicht quantitativ bestimmt. Die Größenordnung der Induktion (Diastereoselektivität) ist nicht bekannt, und der Wirkungsgrad der chiralen Induktoren ist schwierig abzuschätzen. Wir zeigen hier, daß die asymmetrische Induktion chiraler Anionen an einem chiralen Kation ein höchst wirksamer Prozeß sein kann.

Kürzlich haben wir berichtet, daß das leicht herzustellende und isomerenrein erhältliche Anion TRISPHAT **1** in Gegenwart von organischen Ammoniumionen in Lösung konfiguratativ stabil ist.<sup>[3]</sup> Wir beschlossen, die asymmetrische Induktion bei der Ionenpaarbildung mit einem Kation ähnlicher Gestalt und Geometrie zu untersuchen, dem leicht zugänglichen,  $D_3$ -symmetrischen  $[\text{Fe}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$  **2** (bpy = 2,2'-Bipyridin).



[\*] Dr. J. Lacour, J. J. Jodry, C. Ginglinger, S. Torche-Haldimann  
Département de Chimie Organique  
Université de Genève  
quai Ernest Ansermet 30, CH-1211 Genf 4 (Schweiz)  
Fax: (+41) 22-328-73-96  
E-mail: lacour@sc2a.unige.ch

[\*\*] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung. Dr. P. Kamalaprija, A. Pinto, J.-P. Saulnier, W. Kloeti und E. Sandmeyer danken wir für die NMR- und MS-Messungen.

Die Komplexe **3** bestehen aus zwei Wirt-Anionen **1** (racemisch, *M* oder *P*) und einem konfigurativen labilen<sup>[4]</sup> Kation **2** und wurden in einem Schritt synthetisiert: Bei der Reaktion von  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (3 Äquiv.) in heißem Wasser wurde eine purpurfarbene Lösung erhalten, deren Extraktion mit TRISPHAT<sup>[5]</sup> (2 Äquiv.) die gewünschten Komplexe **3** als Hauptprodukte neben geringen Mengen des freien Bipyridinliganden in der organischen Phase ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  25/1) lieferte.<sup>[6]</sup> Die reinen Komplexe **3** wurden durch Umkristallisieren in annehmbaren Ausbeuten (56–71 %) erhalten.<sup>[7]</sup> Racemisches **3**, (**2**)(rac-**1**)<sub>2</sub>, war im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen mit *M*-oder *P*-Anionen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  unlöslich.

Die ausgeprägte asymmetrische Induktion bei der Ionenpaarbildung von **1** (*P* oder *M*) und **2** ließ sich einfach nachweisen: Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> und

(**2**)(*M*-**1**)<sub>2</sub> in [D<sub>6</sub>]DMSO (0–50 %)/CDCl<sub>3</sub> (1.0 mM) ließen eine teilweise oder vollständige Auflösung im Bereich der Ligandenprotonensignale erkennen (Abb. 1).<sup>[8]</sup> Wir konnten

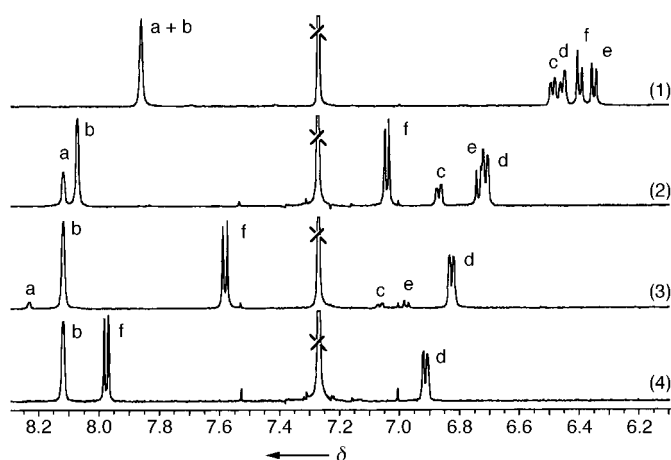


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> in [D<sub>6</sub>]DMSO/CDCl<sub>3</sub> bei verschiedenen DMSO-Konzentrationen: 1) 50 %, 8 % *de*; 2) 20 %, 47 % *de*; 3) 7.5 %, 87 % *de*; 4) 0 %, >96 % *de*. Die Signale a, c, e sowie b, d, f stammen von den Liganden-Wasserstoffatomen 3, 5, 6 in **3<sub>M</sub>** bzw. **3<sub>P</sub>**.

bei (**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> die Diastereomerenpaare (*P*-**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> ≡ **3<sub>P</sub>** und (*M*-**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> ≡ **3<sub>M</sub>** und bei (**2**)(*M*-**1**)<sub>2</sub> die Diastereomerenpaare (*M*-**2**)(*M*-**1**)<sub>2</sub> ≡ ent-**3<sub>P</sub>** und (*P*-**2**)(*M*-**1**)<sub>2</sub> ≡ ent-**3<sub>M</sub>** unterscheiden. Die Diastereoselektivität der asymmetrischen Ionenpaarbildung zwischen [**3<sub>P</sub>**, **3<sub>M</sub>**] und [ent-**3<sub>P</sub>**, ent-**3<sub>M</sub>**] wurde durch Integration der entsprechenden NMR-Signale berechnet (Tabelle 1).

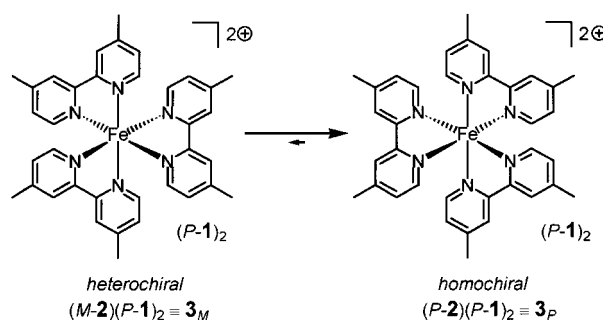
Je niedriger die Lösungsmittelpolarität durch Verringern des DMSO-Anteils wurde, desto größer wurde der Überschuss eines Diastereomers; in reinem CDCl<sub>3</sub> betrug der Diastereomerenüberschuss (*de*) > 96 % (Abb. 1, Tabelle 1). Das Circular dichroismus(CD)-Spektrum der Lösung von (**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> (0.1 % DMSO in  $\text{CHCl}_3$ ,  $4.6 \times 10^{-6}$  M) ließ eine starke Exciton-Kopplung im  $\pi$ - $\pi^*$ -Bereich ( $\Delta\epsilon_{288} = +168$ ,  $\Delta\epsilon_{305} = -260 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) erkennen, und der Metall-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Übergang im sichtbaren Bereich wies entgegengesetzte Cotton-Effekte ( $\Delta\epsilon_{491} = -17$ ,  $\Delta\epsilon_{592} = +19 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die CD-Kurve von (**2**)(*M*-**1**)<sub>2</sub> ist der von (**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> spiegelbildlich. Die Kurven können der *P*- und *M*-Konfiguration des kationischen Komplexes zugeordnet wer-

Tabelle 1. Diastereoselektivität bei (**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> und (**2**)(*M*-**1**)<sub>2</sub> in Abhängigkeit des [D<sub>6</sub>]DMSO-Anteils in CDCl<sub>3</sub>.

| % [D <sub>6</sub> ]DMSO | ( <b>2</b> )( <b>1</b> ) <sub>2</sub> <sup>[a]</sup> | <i>de</i> [%] | <i>dr</i> <sup>[b]</sup> |
|-------------------------|--|---------------|--------------------------|
| 0                       |  | > 96          | > 50:1                   |
| 1.0                     |  | 96            | 50:1                     |
| 2.5                     |  | 95            | 40:1                     |
| 5.0                     |  | 92            | 23:1                     |
| 7.5                     |  | 87            | 14:1                     |
| 10                      |  | 80            | 9.3:1                    |
| 12.5                    |  | 73            | 6.5:1                    |
| 15                      |  | 66            | 4.9:1                    |
| 20                      |  | 47            | 2.8:1                    |
| 25                      |  | 19            | 1.9:1                    |
| 50                      |  | 8             | 1.2:1                    |

[a] **1** mit *P*- oder *M*-Konfiguration. [b] Diastereomerenverhältnis.

den, d. h., die Diastereomere **3<sub>P</sub>** bzw. ent-**3<sub>P</sub>** liegen im Überschuss vor.<sup>[9]</sup> Durch die Herabsetzung der Lösungsmittelpolarität findet eine ausgeprägte asymmetrische Induktion in Lösung statt, die die Bildung der diastereomeren Ionenpaare **3<sub>P</sub>** bzw. ent-**3<sub>P</sub>** begünstigt. Infolgedessen verschieben sich die Gleichgewichte (**3<sub>P</sub>** ⇌ **3<sub>M</sub>**) und (ent-**3<sub>P</sub>** ⇌ ent-**3<sub>M</sub>**) zugunsten dieser beiden Komplexe (Schema 1). Die Steigerung der



Schema 1. Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des homochiralen diastereomeren Ionenpaars (*P*-**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> ≡ **3<sub>P</sub>** statt des heterochiralen (*M*-**2**)(*P*-**1**)<sub>2</sub> ≡ **3<sub>M</sub>**.

Diastereoselektivität durch die Senkung der Lösungsmittelpolarität wird als Ergebnis der stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Ionen angesehen.<sup>[10]</sup>

**3<sub>P</sub>** und ent-**3<sub>P</sub>** entsprechen einer homochiralen Assoziation der chiralen, helicalen Ionen: oktaedrische dreifach zweizählige Komplexe wie **1** und **2** haben eine propellerartige Struktur und bilden Enantiomere, *P* ( $\Delta$ ) oder *M* ( $\Lambda$ ) (rechts- oder linksgängige Propellerschraube), mit denen entweder homochirale ( $\Delta$ - $\Delta$ ,  $\Lambda$ - $\Lambda$ ) oder heterochirale ( $\Delta$ - $\Lambda$ ) Kombinationen möglich sind. Die Zusammenlagerung der molekularen „Propeller“ hängt neben vielen anderen Parametern besonders von ihrer relativen Konfiguration ab.<sup>[11]</sup> Experimentellen und computergestützten Untersuchungen an Monoschichten von Tris(bisimin)ruthenium(II)-Komplexen zufolge wird abhängig von der räumlichen Anordnung der „Propeller“ entweder eine homochirale oder heterochirale Verknüpfung bevorzugt.<sup>[11d,e, 12]</sup> Untersuchungen enantioselektiver Auslöschungsvorgänge von angeregten Zuständen und von Ionenassoziationsreaktionen haben ergeben, daß in Lösung homochirale oder heterochirale Paare in Abhängig-

keit vom Lösungsmittel und der Struktur der „Propeller“-Verbindungen gebildet werden: Geringe bis gute Selektivitäten werden nach diesen Studien in polaren protischen Lösungsmitteln erhalten.<sup>[13]</sup> Wir haben hier gezeigt, daß die beiden „Propeller“-Komplexionen **1** und **2** in einem Lösungsmittel niedriger Polarität hochselektiv homochirale Assoziate bilden. Untersucht werden zur Zeit die Art der supramolekularen Zusammenlagerung der Ionen<sup>[14]</sup> und die geometrischen Parameter, die die hohe Diastereoselektivität begünstigen.

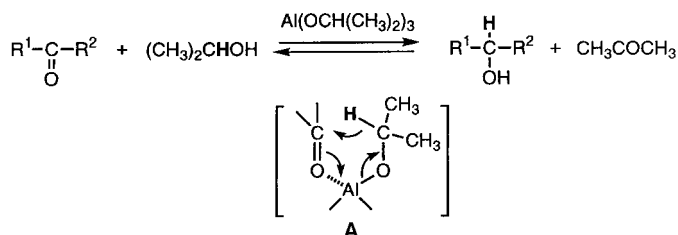
Eingegangen am 11. Februar 1998 [Z11466]

**Stichwörter:** Asymmetrische Verstärkung • Eisen • Ionenpaare • Koordinationschemie • Phosphor

## Hocheffiziente, katalytische Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion mit einem zweikernigen Aluminium-Katalysator\*\*

Takashi Ooi, Tomoya Miura und Keiji Maruoka\*

Die nach ihren Entdeckern benannte Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)-Reduktion ist die chemoselektive Reduktion von Carbonylsubstraten mit Aluminiumalkoxiden, normalerweise  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , als Katalysatoren und  $i\text{PrOH}$  als Hydridquelle.<sup>[1–3]</sup> Dabei wird ein reversibler Hydridtransfer von einem Alkoholat auf einen Carbonylacceptor über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **[A]** eingeleitet, indem die Carbonylgruppe durch Koordination an ein Lewis-saures Aluminiumzentrum aktiviert wird (Schema 1).<sup>[4]</sup> Aceton wird



Schema 1. MPV-Reduktion von Carbonylverbindungen mit  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  in  $i\text{PrOH}$ , die über den Übergangszustand **A** verläuft.

als flüchtiges Koppelprodukt gebildet, das leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Die Vorteile der MPV-Reduktion sind die Chemoselektivität, die milden und sicheren Reaktionsbedingungen sowie die einfache Durchführbarkeit sowohl im Labor als auch im größeren Maßstab.<sup>[5]</sup>

Die MPV-Reduktion hat aber auch einige Nachteile: der im Überschuß benötigte Alkohol als Hydridquelle, geringe Reaktionsgeschwindigkeiten, die Bildung von Kondensationsprodukten und die notwendige Durchführung bei höheren Temperaturen, damit durch Entfernen des Acetons das Gleichgewicht auf die Seite des gebildeten Alkohols verschoben wird. Die wichtigsten Nebenreaktionen sind die Aldolkondensation und die Tschitschenko-Reaktion, die zu Carbonsäureestern führt, vor allem mit reaktiveren Aldehyden.<sup>[6]</sup> Zahlreiche Modifizierungen der MPV-Reduktion wurden entwickelt, um diese Nachteile zu umgehen. Zu den kürzlich beschriebenen Verbesserungen der MPV-Reduktion gehören die Verwendung von katalytisch wirksamen Lanthanoid-Alkoxiden,<sup>[7]</sup> Mikrowellenbestrahlung<sup>[8]</sup> und die Zugabe von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  zum  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , um die Reduktion zu beschleunigen.<sup>[9]</sup> Hier berichten wir über die extreme Beschleunigung der MPV-Reduktion von Carbonylsubstraten mit einem von uns entwickelten Aluminium-Katalysator, bei dem zwei

- [1] P. Pfeiffer, K. Quehl, *Chem. Ber.* **1931**, 64, 2667–2671.
- [2] a) S. Kirschner, N. Ahmad, C. Munir, R. J. Pollock, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 913–923; b) D. J. Owen, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 259–260; c) D. J. Owen, D. VanDerveer, G. B. Schuster, *ibid.* **1998**, 120, 1705–1717; d) B. Norden, F. Tjerneld, *FEBS Lett.* **1976**, 67, 368–370.
- [3] J. Lacour, C. Ginglinger, C. Grivet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 660–662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 608–609.
- [4] Typische Inversionsbarrieren von Tris(bisimin)eisen(II)-Komplexen liegen bei 20–28 kcal mol<sup>-1</sup>: a) R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**; b) L. Seiden, F. Basolo, H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3809–3813; c) F. M. Van Meter, H. M. Neumann, *ibid.* **1976**, 98, 1388–1394.
- [5] Die Salze  $[\text{Bu}_3\text{NH}^+](\text{rac-1})$ ,  $[\text{Bu}_3\text{NH}^+](\text{M-1})$  (83 % ee<sup>[8]</sup>) oder (Cinchonidinium)(*P-1*) (100 % de<sup>[3,8]</sup>) wurden verwendet.
- [6] TRISPHAT ist ein effizientes Phasentransferreagens für kationische Verbindungen: J. Lacour, A. Londez, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Die Verbindungen (**2**)(**1**)<sub>2</sub> wurden durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-, IR- und UV-Spektroskopie sowie CD, MS und Elementaranalysen vollständig charakterisiert.
- [8] TRISPHAT ist ein chirales NMR-Verschiebungsreagens für Tris(bisimin)ruthenium(II)-Komplexe: J. Lacour, C. Ginglinger, F. Favarger, S. Torche-Haldimann, *Chem. Commun.* **1997**, 2285–2286.
- [9] A. J. McCafferty, S. F. Mason, B. J. Norman, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1428–1441.
- [10] A. Loupy, B. Tchoubar, *Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [11] a) R. Kuroda, S. F. Mason, C. D. Rodger, R. H. Seal, *Mol. Phys.* **1981**, 42, 33–50; b) R. Kuroda, P. Biscarini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3393–3397; c) R. Kuroda, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4954–4959; d) J. Breu, P. Belser, H. Yersin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, 52, 858–861; e) J. Breu, A. J. Stoll, *ibid.* **1996**, 52, 1174–1177.
- [12] a) J. Breu, K. J. Range, *Monatsh. Chem.* **1994**, 125, 141–151; b) J. Breu, C. R. A. Catlow, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4504–4510; c) H. Sato, A. Yamagishi, S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10933–10940; d) A. Yamagishi, Y. Goto, M. Taniguchi, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1827–1832.
- [13] a) A. G. Lappin, R. A. Marusak, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 109, 125–180; b) A. Tatehata, T. Mitani, *Chem. Commun.* **1996**, 1033–1034; c) C. L. Maupin, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, J. P. Riehl, *ibid.* **1996**, 2457–2458; d) J. P. Bolender, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 131–138, zit. Lit.
- [14] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1995**, S. 138–197.

[\*] Prof. K. Maruoka, Dr. T. Ooi, T. Miura  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Hokkaido University  
Sapporo, 060–0810 (Japan)  
Fax: (+81) 11-746-2557  
E-mail: maruoka@sci.hokudai.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt.