

Chromatographische Diastereomerentrennung auf einer Merck-Lobar-Fertigsäule des Typs B am Beispiel der Diastereomere der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\{\text{PPh}_2\text{NMe}(\text{CHMePh})\}]$ , **1a** und **1b**, die sich in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden und den gleichen (*S*)-konfigurierten Aminophosphanliganden enthalten.

# Optisch aktive metallorganische Verbindungen der Übergangselemente mit chiralen Metallatomen

**Henri Brunner\***

*Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet*

Chemie ist Stereochemie. In der Übergangsmetallchemie wurden den optisch aktiven Tris(chelat)komplexen, die seit Beginn des Jahrhunderts bekannt sind, in den letzten dreißig Jahren metallorganische Halbsandwichkomplexe mit einer Dreibein- und Vierbein-Klavierstuhl-Struktur gegenübergestellt, deren Metallatom stereogen ist („chirale Übergangsmetallatome“). Ein Teil der neuen optisch aktiven Verbindungen erwies sich auch bei höheren Temperaturen als am Metallatom konfigurationsstabil. Diese Komplexe können zur Aufklärung des räumlichen Ablaufs von Folgereaktionen eingesetzt werden, wie es in den dreißiger Jahren von Hughes und Ingold für die nucleophile Substitution

am Kohlenstoffatom gezeigt wurde. Auf diesem Gebiet ist noch viel zu tun. Ein anderer Teil der neuen optisch aktiven Verbindungen ist am Metallatom konfigurationslabil und racemisiert oder epimerisiert in Lösung. In diesen Fällen lassen sich die Mechanismen der Konfigurationsänderung am Metallatom und die auftretenden Zwischenstufen untersuchen. Am Metallatom konfigurationsstabile Komplexe können als optisch aktive Auxiliare in der organischen Synthese eingesetzt werden. Ein Beispiel ist die Enolatchemie der kommerziell erhältlichen Verbindungen (+)- und (-)- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COMe})]$ . Chirale Metallatome spielen auch in der enantioselektiven Katalyse eine

Rolle. Häufig werden im Katalysezyklus metallkatalysierter Reaktionen die Metallzentren stereogen. Ihre Chiralität verschwindet meist bei der Produktabsplaltung in der den Katalysezyklus abschließenden reduktiven Eliminierung. Sie wird jedoch im nächsten Katalysezyklus wieder aufgebaut. Eine Kontrolle der Metallchiralität während der Katalyse ist bisher noch nicht möglich, obwohl sich Anwendungen von Halbsandwichkomplexen mit chiralen Metallatomen in der enantioselektiven Katalyse abzeichnen.

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse • Chiralität • Koordinationschemie • Optische Aktivität • Reaktionsmechanismen

## 1. Einleitung

Die Metallorganische Chemie der Übergangselemente ist ein zwischen Anorganischer und Organischer Chemie angesiedeltes Teilgebiet, das sich durch Vielgestaltigkeit der Strukturen und Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten auszeichnet. Wie für ein durch jahrzehntelange intensive Forschung gereiftes Arbeitsgebiet typisch, befaßt sich die Metallorganische Chemie heute mit subtilen Problemstellungen, insbesondere im Hinblick auf die Synthese organischer Verbindungen und die Katalyse organischer Reaktionen. Während sich die Chemie der Carbonylmetallkomplexe, ausgehend von der Entdeckung des Tetracarbonylnickels durch Ludwig Mond vor über hundert Jahren, im wesentlichen in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts entwickelte,

war der Startschuß für die moderne Metallorganische Chemie der Übergangselemente die Entdeckung und strukturelle Charakterisierung des Ferrocens in den frühen fünfziger Jahren. Es folgte die goldene Zeit der präparativen Metallorganischen Chemie, in der viele auch heute noch als Ausgangsmaterial dienende Verbindungstypen erschlossen wurden. Das war die Situation der Metallorganischen Chemie in den sechziger Jahren, als ich mir als Thema für meine Habilitation vornahm, optisch aktive metallorganische Verbindungen herzustellen, in denen ein tetraedrisch koordiniertes Übergangsmetallatom M von vier verschiedenen Liganden  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  und  $L^4$  umgeben ist (Abbildung 1).<sup>[1]</sup>

Ein einfaches chirales Anion, das sich vom tetraedrischen  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  ableitet, wäre  $[\text{NiFClBr}]^{2-}$ . Niemand würde jedoch auf die Idee kommen, eine Racematspaltung dieses Anions zu versuchen, denn rasche Ligandenaustauschreaktionen führen nicht nur Bild und Spiegelbild schnell ineinander über, sondern auch durch Symmetrisierung zu allen möglichen gemischten Spezies inklusive der reinen Tetrahalogenokomplexe von  $[\text{NiF}_4]^{2-}$  bis  $[\text{NiI}_4]^{2-}$ . Analog gebaute metallorga-

[\*] Prof. Dr. H. Brunner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
D-93040 Regensburg  
Fax: (+ 49) 941-943-4439  
E-mail: henri.brunner@chemie.uni-regensburg.de

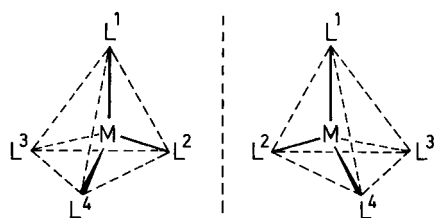


Abbildung 1. Bild und Spiegelbild eines Komplexes mit vier verschiedenen Liganden.

nische Verbindungen sind im Vergleich dazu kinetisch inert, denn die Liganden sind durch die Kombination von  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptorbindung fest an die Metallatome gebunden. Synthese- und Ligandenaustauschreaktionen verlaufen in der Regel langsam, steuer- und planbar, und es steht ein Methodenarsenal ähnlich dem der Organischen Chemie bereit, das gezielte Transformationen ermöglicht. Metallorganische Verbindungen sind überwiegend Low-spin-Komplexe, in denen die Metallatome die Edelgaskonfiguration erreichen. Sie sind diamagnetisch, so daß neben der Röntgenstrukturanalyse die NMR-Spektroskopie als leistungsfähige Untersuchungsmethode zur Verfügung steht.

## 2. Die Bild-Spiegelbild-Isomerie

Die Bild-Spiegelbild-Isomerie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms dominiert die Stereochemie seit ihrer Entdeckung durch van't Hoff und LeBel im Jahre 1874.<sup>[2, 3]</sup> Auch tetraedrische Verbindungen anderer Hauptgruppenelemente, z.B. des Siliciums, mit vier verschiedenen Substituenten wurden in optisch aktiver Form erhalten. Die ersten Berichte über die Racematspaltung von Siliciumverbindungen erschienen zwar schon zu Beginn dieses Jahrhunderts,<sup>[4]</sup> systematisch wurde das Gebiet jedoch erst in den fünfziger Jahren von L. H. Sommer und anschließend von R. J. P. Corriu et al. untersucht.<sup>[5–7]</sup> Die Racematspaltung tetraedrischer Verbindungen mit vier verschiedenen Substituenten wurde auch auf die höheren Elemente der Kohlenstoffgruppe und auf die Elemente der Stickstoffgruppe ausgedehnt. Heute sind sogar optisch aktive Bismutverbindungen mit vier verschiedenen Substituenten bekannt.<sup>[8, 9]</sup>

Besondere Bedeutung kommt chiralen Verbindungen der Hauptgruppenelemente zu, in denen ein „Substituent“ ein

freies Elektronenpaar ist. Bei den Ammoniakderivaten  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  sind diese pseudo-tetraedrischen Verbindungen wegen des Durchschwingens des Stickstoffatoms durch die Ebene der Substituenten notorisch konfigurationslabil.<sup>[10]</sup> Bei den entsprechenden Phosphanen  $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  ist der Prozeß der Pyramideninversion dagegen so langsam, daß sie in optisch aktiver Form herstellbar sind (Horner-Phosphane).<sup>[11]</sup> Auch andere Klassen pseudo-tetraedrischer Verbindungen wie die Sulfoxide  $\text{S(O)R}^1\text{R}^2$  zeichnen sich durch hohe Konfigurationsstabilität aus.

Phosphane sind variationsfähige Liganden in metallorganischen Katalysatoren, z.B. bei Hydrierungen mit Rhodiumkomplexen vom Typ des Wilkinson-Katalysators. Optisch aktive Phosphane mit chiralem Phosphoratom spielten schon bei den Anfängen der enantioselektiven Hydrierung 1968 eine Rolle.<sup>[12, 13]</sup> Der Chelatligand dipamp (1,2-Ethandiyldis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphan]), der zwei chirale Phosphoratom enthält, fand in den siebziger Jahren Eingang in die industrielle Produktion von L-Dopa, einem Medikament gegen die Parkinsonsche Schüttellähmung (Monsanto-Aminosäure-Prozeß).<sup>[14]</sup>

Die Bild-Spiegelbild-Isomerie in der Reihe der Übergangsmetalle wird vom oktaedrischen Tris(chelat)typ beherrscht, dem nach dem asymmetrischen Kohlenstoffatom zweitwichtigsten Chiralitätselement.<sup>[15, 16]</sup> Metalltris(chelate) mit drei gleichen, symmetrischen Liganden, z. B.  $[\text{Co(en)}_3]\text{X}_3$ , gehören der Punktgruppe  $D_3$  an, d. h., sie enthalten eine  $C_3$ - und drei  $C_2$ -Achsen, aber keine Symmetrieebene, kein Inversionszentrum und keine höheren Drehspiegelachsen, die die Chiralität aufheben würden.  $[\text{Co(en)}_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$  wurde als erster oktaedrischer Komplex von A. Werner im Jahr 1911 in optisch aktiver Form hergestellt.<sup>[17]</sup> Bis Ende der sechziger Jahre jedoch gab es keine optisch aktiven Verbindungen, in denen ein Übergangsmetallatom M von vier verschiedenen Liganden  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$ ,  $\text{L}^3$  und  $\text{L}^4$  umgeben ist. Mit der Bezeichnung optisch aktiv werden im folgenden rechts- und linksdrehende Isomere voneinander unterschieden. Stereogen wird verwendet, wenn es um Isomerenzahl und Isomeriemöglichkeiten geht, während asymmetrisch herangezogen wird, wenn die Symmetrieeigenschaften im Vordergrund stehen. Der Begriff chiral, dessen Gebrauch in der Literatur uneinheitlich ist, schließt sowohl optisch aktiv als auch stereogen ein, weil sich inzwischen Formulierungen wie „chirale Metallatome“, „chiral-at-metal“, „chiral-at-iron“ usw. mit diesem Inhalt eingebürgert haben.



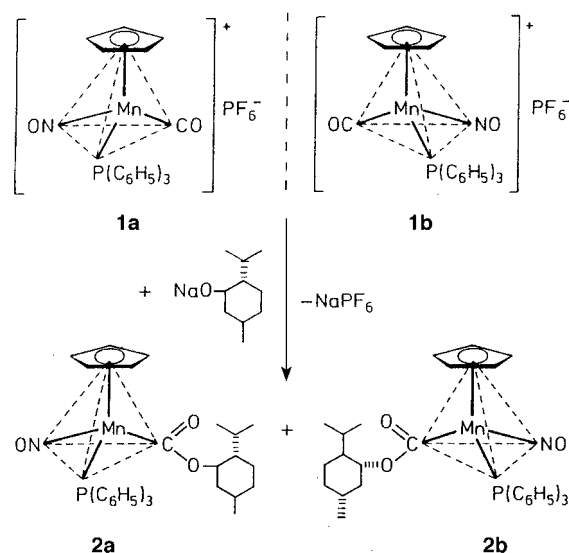
H. Brunner

Henri Brunner, geboren 1935, studierte Chemie an der Universität München und erhielt dort 1960 sein Diplom. Seine Dissertation fertigte er im Arbeitskreis von Professor E. O. Fischer an (Promotion 1963). Nach einem Postdoc-Jahr an der University of California, Los Angeles, bei Professor H. D. Kaesz habilitierte er sich 1969 an der Technischen Universität München. 1970 erhielt er einen Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Regensburg, dem er 1971 folgte. Dieser Hochschule gehört er auch heute noch an. Seine Arbeitsgebiete sind Stereochemie metallorganischer Verbindungen und Reaktionen, enantioselektive Katalyse sowie Platinkomplexe für die Krebschemotherapie. Er erhielt mehrere Preise und Stipendien, darunter 1993 den deutsch-französischen Alexander-von-Humboldt-Preis, 1997 den Max-Planck-Forschungspreis für Internationale Kooperation und 1999 den Horst-Pracejus-Preis der Gesellschaft Deutscher Chemiker.



### 3. Die ersten optisch aktiven Übergangsmetallkomplexe mit vier verschiedenen Substituenten

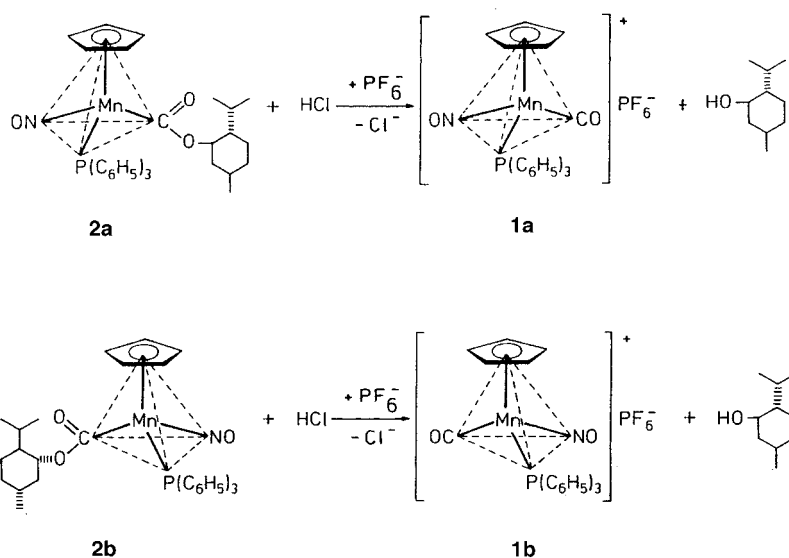
Am Mangankomplex **1** gelang vor dreißig Jahren die erste Racematspaltung eines Übergangsmetallkomplexes mit vier verschiedenen Liganden (Schema 1).<sup>[18, 19]</sup> Im Kation dieses Komplexes ist das Manganatom von einem Cyclopentadienyl-, einem Carbonyl-, einem Nitrosyl- und einem Triphenylphosphanliganden umgeben. Er kann in zwei Schritten aus der käuflichen Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3]$  hergestellt werden. Dabei erhält man ihn als Racemat **1a/1b**.<sup>[20–23]</sup> Um das Enantiomerenpaar **1a/1b** in ein Diastereomerenpaar umzuwandeln, wurde es mit dem Natriumderivat des optisch aktiven Alkohols (1*R*,3*R*,4*S*)-Menthol umgesetzt.



Schema 1. **2a** und **2b**, die ersten optisch aktiven Übergangsmetallkomplexe mit vier verschiedenen Liganden.

Dabei addierte sich das Mentholat-Ion an das Kohlenstoffatom des Carbonylliganden im kationischen Ausgangsmaterial. Es entstanden die neutralen „Ester“ **2a/2b**, die sich nur in der Konfiguration des Manganatoms unterscheiden. Die beiden Diastereomere konnten aufgrund ihrer Löslichkeitsunterschiede getrennt werden: Das (+)<sub>579</sub>-Diastereomer löst sich in Petrolether, während das (–)<sub>579</sub>-Diastereomer in diesem Lösungsmittel schwerlöslich ist.<sup>[18]</sup>

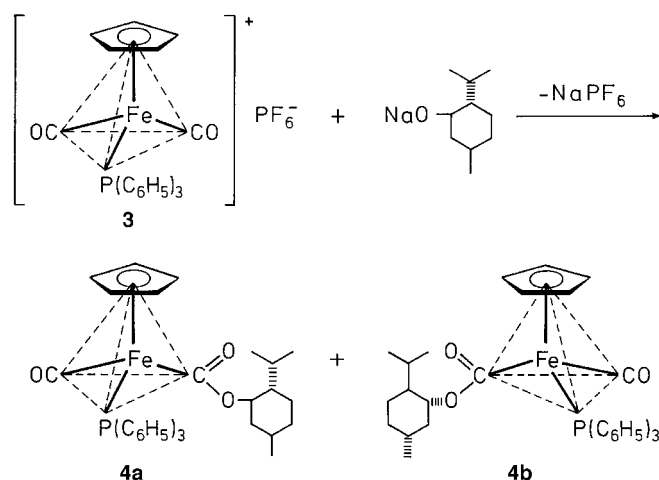
Zur Vervollständigung der Racemattrennung mußte das optisch aktive Auxiliar aus den getrennten Diastereomeren entfernt werden. Dies geschah durch Einleiten von HCl in Benzollösungen von **2a** und **2b**. Bei dieser Reaktion wird die C–O<sub>Menthyl</sub>-Bindung gespalten; es entsteht Menthol, und die Estergruppe wird in den Carbonylliganden des Ausgangskations zurückverwandelt. Das Gegenion war zunächst Cl<sup>–</sup>; es wurde anschließend durch PF<sub>6</sub><sup>–</sup> ersetzt (Schema 2).<sup>[19]</sup> Ausgehend vom (+)<sub>579</sub>-Diastereomer **2a** bildete sich das (+)<sub>579</sub>-PF<sub>6</sub>-Salz **1a**, und das (–)<sub>579</sub>-Diastereomer **2b** lieferte das (–)<sub>579</sub>-



Schema 2. Freisetzen der Enantiomere **1a** und **1b** aus den Diastereomeren **2a** und **2b**.

PF<sub>6</sub>-Salz **1b**.<sup>[19]</sup> Die Diastereomere **2a** und **2b** enthalten jeweils vier Asymmetriezentren – das asymmetrische Manganatom und drei asymmetrische Kohlenstoffatome im Menthylteil des Moleküls. Nach der Entfernung des Menthols ist das stereogene Manganatom in den Komplexen **1a** und **1b** die einzige Quelle von Chiralität. Die optischen Drehungen der beiden Enantiomere haben entgegengesetzte Vorzeichen und, innerhalb der Fehlergrenzen, die gleiche Größe.<sup>[18, 19, 24]</sup>

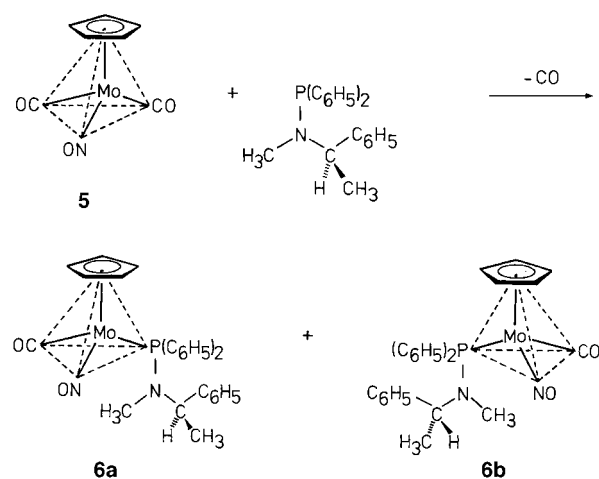
Die Addition von Mentholat-Ionen zur Herstellung von Diastereomeren, die sich nur in der Metallkonfiguration unterscheiden, ist auf kationische Carbonylkomplexe beschränkt. Während die kationischen Mangankomplexe von Schema 1 zueinander enantiomer sind, ist das Kation in der Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  **3**<sup>[25]</sup> prochiral. Es enthält eine Symmetrieebene, die den Cyclopentadienylliganden, den Triphenylphosphanliganden und das Eisenatom schneidet und den Winkel zwischen den beiden Carbonylliganden halbiert. Erst bei der Mentholataddition wird das Eisenatom zum Asymmetriezentrum (Schema 3). Der Angriff an den beiden enantiotopen Carbonylliganden ergibt die



Schema 3. Umwandlung des prochiralen Komplexes **3** in die zwei Diastereomere **4a** und **4b** mit Hilfe von Menthol.

beiden Diastereomere **4a** und **4b** mit entgegengesetzter Konfiguration am Eisenatom. Wie **2a** und **2b** lassen sich auch **4a** und **4b** aufgrund von Löslichkeitsunterschieden trennen.<sup>[26, 27]</sup> Eine Säurespaltung der Estergruppen wie bei **2** würde allerdings zum Verlust von Chiralität und Stereogenität am Eisenatom führen.<sup>[27]</sup>

Phosphane sind ausgezeichnete Liganden für metallorganische Verbindungen. Optisch aktive Phosphane sollten sich daher universell zur Herstellung diastereomerer Komplexe, die sich nur in der Metallkonfiguration unterscheiden, eignen. Aminophosphane des Typs (*R*)-Ph<sub>2</sub>P–NH(CHMePh) und (*S*)-Ph<sub>2</sub>P–NMe(CHMePh) sind leicht aus Ph<sub>2</sub>PCl und den entsprechenden optisch aktiven Aminen zu synthetisieren.<sup>[28, 29]</sup> Sie ähneln in ihrer Größe und in ihrem elektronischen Effekt dem Standardliganden Triphenylphosphan.<sup>[30]</sup> Die mit den Phenylresten verbundenen Anisotropiekegel führen meist dazu, daß sich diastereomere Metallkomplexe dieser Liganden in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren unterscheiden. Das Diastereomerenverhältnis läßt sich in diesen Fällen durch Integration geeigneter Signale bestimmen, z.B. bei den Molybdänkomplexen in Schema 4. Ersetzt man im



Schema 4. Umwandlung des prochiralen Komplexes **5** in die zwei Diastereomere **6a** und **6b** mit Hilfe eines chiralen Phosphanliganden.

Komplex **5** einen der beiden enantiotopen Carbonylliganden, so entstehen die diastereomeren Komplexe **6a** und **6b** mit der gleichen (*R*)-Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom des Liganden und spiegelbildlichen Molybdänkonfigurationen.<sup>[29, 31]</sup> Diese beiden Diastereomere, die sich sowohl chromatographisch als auch durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen, ergeben deutlich verschiedene <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

Alle Komplexe in den Schemata 1–4 sind Halbsandwichkomplexe mit der Struktur eines dreibeinigen Klavierstuhls. Sie enthalten zwar vier verschiedene Liganden und sind damit pseudo-tetraedrisch, ein Aspekt, der durch die gestrichelte Umrandung in den Formeln betont wird. Der η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ligand besetzt jedoch drei faciale Koordinationsstellen, so daß die Geometrie dieser Komplexe eigentlich oktaedrisch ist. Dies geht auch aus den Winkeln hervor, die die einzähnigen Liganden miteinander bilden: Sie liegen häufig nahe am Oktaederwinkel von 90°.<sup>[32]</sup>

#### 4. Quadratisch-pyramidale, oktaedrische und tetraedrische Komplexe mit asymmetrischem Metallatom

Halbsandwichkomplexe mit einer Vierbein-Klavierstuhl-Struktur können bis zu fünf verschiedene Liganden enthalten. Während die Permutation von vier Liganden L<sup>1</sup>–L<sup>4</sup> an den Ecken eines Tetraeders zur Bildung von nur zwei Isomeren (Bild und Spiegelbild) führt, ergibt die Permutation von fünf verschiedenen Liganden an den Ecken einer quadratischen Pyramide dreißig Isomere, die sich zu fünfzehn Enantiomerenpaaren zusammenfassen lassen.<sup>[33]</sup> Dabei ist die Isomerisierung einer quadratischen Pyramide mit fünf verschiedenen Liganden identisch mit der eines Oktaeders mit sechs verschiedenen Liganden, weil die freie Koordinationsstelle (ein Phantom-Ligand) in der quadratischen Pyramide dem sechsten Liganden im Oktaeder entspricht. Die Zahl von dreißig Isomeren, die im allgemeinsten Fall einer quadratischen Pyramide mit fünf verschiedenen Liganden möglich sind, läßt sich mit drei Bedingungen, die experimentell leicht einzustellen sind, so reduzieren, daß nur zwei, Bild und Spiegelbild, übrig bleiben.<sup>[33]</sup>

Die erste Bedingung ist, den Liganden L<sup>1</sup> immer an der Spitze der Pyramide zu belassen, die zweite, zwei Liganden an der Grundfläche identisch zu machen (L<sup>4</sup>=L<sup>5</sup>). Diese zwei Bedingungen reduzieren die Zahl der Isomere auf drei, die in Abbildung 2 oben dargestellt sind: ein Enantiomerenpaar mit

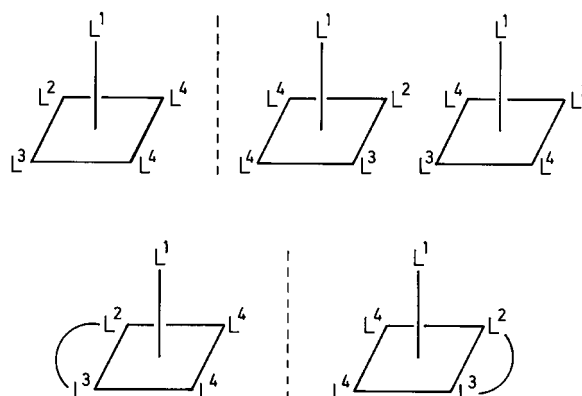
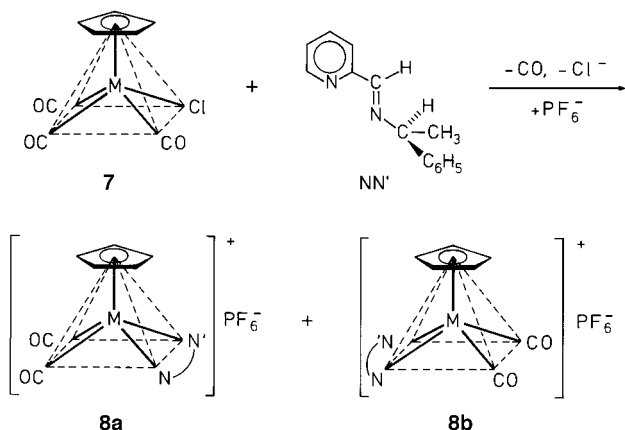


Abbildung 2. Reduzierung der Isomerenzahl bei Komplexen mit quadratisch-pyramidalen Struktur durch Einschränkungen hinsichtlich der verwendeten Liganden. Für Einzelheiten siehe Text.

den Liganden L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> *cis* zueinander und ein drittes Isomer mit den Liganden L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> *trans* zueinander. Das *trans*-Isomer enthält eine Symmetrieebene, die durch L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> hindurchgeht. Um dieses achirale *trans*-Isomer auszuschließen, wird eine dritte Bedingung eingeführt: Anstelle von zwei verschiedenen einzähnigen Liganden L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> wird ein unsymmetrischer zweizähniger Ligand L<sup>2</sup>–L<sup>3</sup> verwendet. Ein solcher Chelatligand kann an einem Quadrat nur *cis*-Positionen besetzen. Dadurch wird das *trans*-Isomer ausgeschlossen, und die beiden *cis*-Isomere in Abbildung 2 unten bleiben als einzige von den insgesamt dreißig Isomeren des allgemeinen Falls übrig.<sup>[33]</sup>

Diese drei Bedingungen können in einem Syntheseschritt verwirklicht werden, wenn man von den käuflichen Verbin-

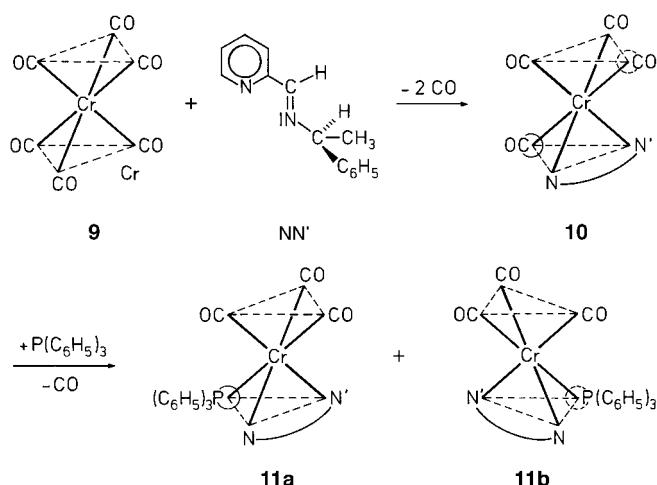
dungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) **7** ausgeht, die eine quadratisch-pyramidale Struktur, die sogenannte Vierbein-Klavierstuhl-Geometrie, aufweisen (Schema 5). In diesen Verbindungen besetzt der Cyclopentadienylring immer



Schema 5. Synthese der diastereomeren Komplexe **8a** und **8b** mit quadratisch-pyramidaler Struktur.  $\text{NN}'$  = unsymmetrischer Chelatligand,  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ .

die Spitze der Pyramide. Als unsymmetrischer Chelatligand wird der Pyridininligand  $\text{NN}'$  eingesetzt, der über eine Schiff-Basen-Kondensation von 2-Pyridinaldehyd mit dem optisch aktiven primären Amin (*S*)-1-Phenylethylamin synthetisiert werden kann.<sup>[33, 34]</sup> Bei der Reaktion des Chelatliganden  $\text{NN}'$  mit **7** wird ein Carbonylligand verdrängt, und aus dem kovalent gebundenen Chlorliganden wird das Gegenion  $\text{Cl}^-$ , das in einer Metathesereaktion durch  $\text{PF}_6^-$  ersetzt wird. Die beiden frei werdenden Koordinationsstellen an der Grundfläche der quadratischen Pyramide werden vom Chelatliganden  $\text{NN}'$  besetzt. Dabei gibt es nur zwei Möglichkeiten: Man erhält die Diastereomere **8a** und **8b**, die sich in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden.<sup>[33–35]</sup> Sie konnten für beide Arten von Metallatomen ( $\text{Mo}, \text{W}$ ) aufgrund von Löslichkeitsunterschieden getrennt werden.<sup>[33, 34]</sup>

Mit Hilfe des unsymmetrischen, optisch aktiven Chelatliganden  $\text{NN}'$  und unter Nutzung des *trans*-Effekts von Carbonylliganden bei der Einführung von Triphenylphosphan war es in zwei Schritten möglich, vom hochsymmetrischen Hexacarbonylchrom **9** zu den *cis*-trisubstituierten Diastereomeren **11a** und **11b** zu kommen (Schema 6).<sup>[36]</sup> Zunächst wurden zwei *cis*-ständige Carbonylliganden durch den  $\text{NN}'$ -Liganden ersetzt. Bei der Umsetzung des dabei gebildeten Komplexes  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NN}')] \textbf{10}$  mit Triphenylphosphan trat dieser Ligand nicht *trans* zu N oder N' ein, da dort die Carbonylliganden besonders fest gebunden sind, sondern in den in Schema 6 markierten Positionen, an denen sich die beiden Carbonylliganden durch ihren starken *trans*-Effekt gegenseitig labilisieren. Substitution in diesen beiden Positionen ergab die Diastereomere **11a** und **11b**, die sich nur in der Metallkonfiguration unterscheiden. Sie konnten durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden. Analoge Umsetzungen gelangen auch mit Hexacarbonylmolybdän und -wolfram.<sup>[36]</sup> Da die drei verbleibenden Carbonylliganden faciale Koordinationsstellen besetzen, entsprechen die oktaedrischen Verbindungen **11** den Halbsandwichkomplexen in



Schema 6. Überführung von Hexacarbonylchrom **9** in die diastereomeren Komplexe **11a** und **11b**.  $\text{NN}'$  = unsymmetrischer Chelatligand.

den Schemata 1–4, in denen ein Cyclopentadienylligand an drei *cis*-ständige Koordinationsstellen bindet.

Auch Verbindungen mit vier verschiedenen Liganden und wirklich tetraedrischem, nicht nur pseudo-tetraedrischem Aufbau sind bezüglich der Metallkonfiguration in die Isomere getrennt worden. Beispiele sind die Eisenkomplexe **12**<sup>[37]</sup> und Carbonylnitrosylcobalt-Komplexe mit unsymmetrischen Chelatliganden, z. B. prophos (**13a**<sup>[38]</sup>), oder zwei verschiedenen Liganden, z. B. Triphenylphosphan und (*S*)-1-Phenylethylisocyanid (**14**<sup>[39]</sup>), von denen in Abbildung 3 jeweils nur ein Diastereomer abgebildet ist.

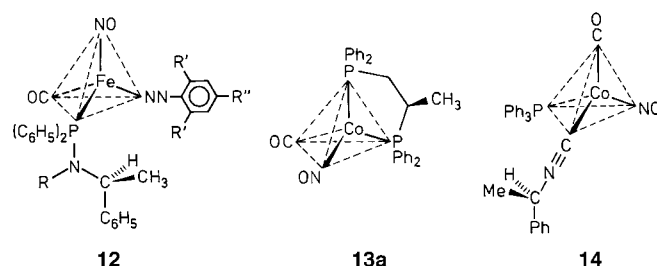
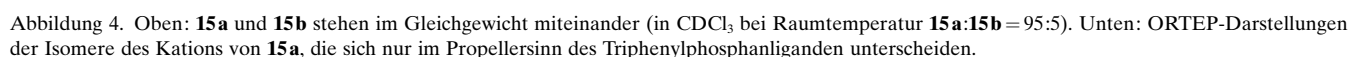


Abbildung 3. Beispiele für tetraedrische Komplexe mit vier verschiedenen Liganden, die bezüglich der Metallkonfiguration in die Isomere getrennt werden konnten. **12**:  $\text{R} = \text{Benzyl}$ ,  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Methyl}$ .

## 5. Absolute Konfiguration und chiroptische Eigenschaften

Da die metallorganischen Verbindungen der Übergangselemente ausgezeichnet kristallisieren, lassen sich die absoluten Konfigurationen der Metallatome in den optisch aktiven Komplexen durch Röntgenstrukturanalyse entweder mit Hilfe der anomalen Röntgenstreuung oder durch internen Vergleich mit einer bekannten absoluten Konfiguration im Liganden bestimmen. Zur Zuordnung der Konfigurations-symbole (*R*)/(*S*) wurde das Cahn-Ingold-Prelog-System<sup>[40–42]</sup> auf  $\pi$ -gebundene Liganden erweitert.<sup>[43, 44]</sup> Danach werden polyhapto-gebundene Liganden als Pseudoatome mit einer Ordnungszahl gleich der Summe der Ordnungszahlen der an das Metallatom gebundenen Atome bewertet. Nach dieser



Für das (–)<sub>579</sub>-Diastereomer **4a** (siehe Schema 3) wurde die absolute Konfiguration am Eisenatom als (*S*<sub>Fe</sub>) bestimmt, wobei die Priorität der Liganden  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5 > \text{PPh}_3 > \text{CO-Menthyl} > \text{CO}$  ist.<sup>[45, 46]</sup> Tetraedrische Komplexe und Halbsandwichkomplexe des Dreibein-Klavierstuhl-Typs gehören

Die Arenrutheniumkomplexe **15a** und **15b** in Abbildung 4 oben enthalten als unsymmetrischen ON-Chelatliganden das

Anion des sich von (*S*)-1-Phenylethylamin ableitenden Salicylaldehyds. Im Liganden ist also ein (*S*)-konfiguriertes Kohlenstoffatom vorgegeben, am Metallatom kann sich eine (*R*)- oder eine (*S*)-Konfiguration ausbilden. Wie später ausgeführt werden wird, liegen die Diastereomere in gleichem Gewichte dieser Verbindungen stark auf der Seite der (*R<sub>Ru</sub>,S<sub>C</sub>*)-Diastereomere. Für **15** beträgt das Gleichgewichtsverhältnis (*R<sub>Ru</sub>,S<sub>C</sub>*):(*S<sub>Ru</sub>,S<sub>C</sub>*) in CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur 95:5.<sup>[48, 49]</sup> Vom (*R<sub>Ru</sub>,S<sub>C</sub>*)-Isomer **15a** wurden in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen zwei Modifikationen erhalten: Bei 5 °C bildeten sich aus Chloroform bevorzugt tetraederartige Kristalle, bei Raumtemperatur dagegen Plättchen. Die Röntgenstrukturanalysen bestätigten in beiden Fällen die (*R<sub>Ru</sub>,S<sub>C</sub>*)-Konfiguration, wobei die Priorität der Liganden  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6 > \text{PPh}_3 > \text{O} > \text{N}$  ist. Sie zeigten außerdem, daß sich die beiden Isomere nur im Propellersinn des Triphenylphosphanliganden unterscheiden:<sup>[48, 49]</sup> In den tetraederartigen Kristallen nimmt dieser Ligand eine *M*-Konformation (*M* = minus),<sup>[41]</sup> in den Plättchen eine *P*-Konformation (*P* = plus)<sup>[41]</sup> ein (Abbildung 4, unten). Die Rutheniumkomplexe (*R<sub>Ru</sub>,S<sub>C</sub>,M<sub>PPh<sub>3</sub></sub>*)- und (*R<sub>Ru</sub>,S<sub>C</sub>,P<sub>PPh<sub>3</sub></sub>*)-**15a** sind bisher das einzige Beispiel für ein Diastereomerenpaar, dessen Komponenten entgegengesetzte Chiralität des Triphenylphosphanpropellers aufweisen.

Metallorganische Verbindungen sind in der Regel stark farbig. Dies bedingt Cotton-Effekte auch im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die ORD- und CD-Kurven sind daher durch viele Nulldurchgänge gekennzeichnet. Wegen des Vorzeichenwechsels der Banden enthalten die ORD- und CD-Spektren mehr Information als die UV/Vis-Spektren. Ihr Potential für Zuordnungen ist bisher jedoch nicht genutzt. Sie werden von den Metallchromophoren dominiert. Diastereomere, die im Liganden gleich konfigurierte asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sich aber in der Metallkonfiguration unterscheiden, haben daher oft nahezu spiegelbildliche chiroptische Eigenschaften. Ein Beispiel dafür sind die in Abbildung 5 gezeigten CD-Spektren der diastereomeren Mangankomplexe **2a** und **2b**. Die Drehwerte optisch aktiver metallorganischer Komplexe bei der Na-D-Linie und den Quecksilberlinien im sichtbaren Teil des Spektrums sind in der Regel groß.

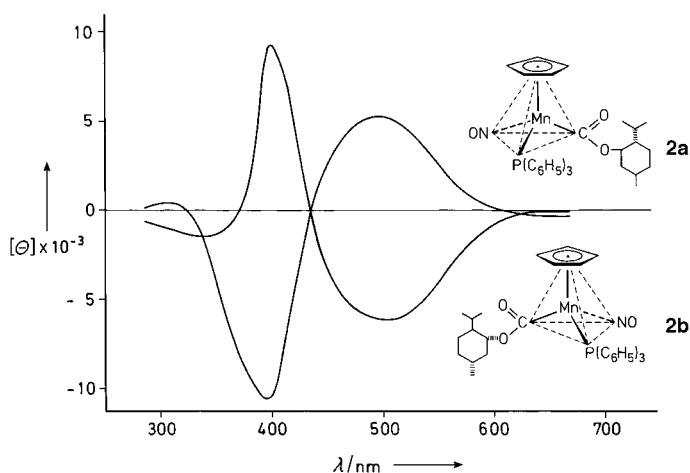


Abbildung 5. CD-Spektren der Komplexe **2a** und **2b** (Konzentrationen etwa  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  in Toluol).

## 6. Aufklärung von Reaktionsmechanismen

Die Schemata 1–6 haben gezeigt, daß Übergangsmetallkomplexe mit chiralen Metallatomen in den unterschiedlichsten Ligandenkombinationen und Geometrien hergestellt und bezüglich der Metallkonfiguration in die Isomere getrennt werden können.<sup>[24, 50–52]</sup> Eine attraktive Anwendung dieser stereochemisch am Metallatom markierten Verbindungen ist die Aufklärung des räumlichen Ablaufs von Reaktionen.<sup>[35, 51–53]</sup>

Bei der Aufstellung von Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie spielen und spielten stereochemische Untersuchungen eine große Rolle. In ihren klassischen Studien in den dreißiger Jahren zeigten Ingold und Hughes, daß bei nucleophilen Substitutionen am tetraedrischen Kohlenstoffatom entweder Racemisierung oder Inversion eintritt, abhängig davon, ob die Reaktion nach einem *S<sub>N</sub>1*-Mechanismus über ein planares Carbeniumion oder nach einem *S<sub>N</sub>2*-Mechanismus über eine Walden-Inversion abläuft. Bei der nucleophilen Substitution am asymmetrischen Siliciumatom ist der *S<sub>N</sub>1*-Mechanismus auszuschließen. Diese Reaktionen laufen entweder über einen *S<sub>N</sub>2*-Si-Inversionsmechanismus ab, vergleichbar der organischen *S<sub>N</sub>2*-Reaktion, oder über einen *S<sub>N</sub>i*-Si-Retentionsmechanismus, dessen organisches Analogon selten ist.<sup>[2]</sup> Schon die Homologen Kohlenstoff und Silicium verhalten sich also deutlich unterschiedlich. Mit Hilfe der neuen, optisch aktiven Übergangsmetallverbindungen kann die Stereochemie metallorganischer Reaktionen studiert werden. Entscheidend dafür ist die Konfigurationsstabilität am Metallatom. Manche der synthetisierten optisch aktiven Komplexe erwiesen sich als konfigurationsstabil; ihre Metallkonfiguration ändert sich auch bei höheren Temperaturen nicht. Andere Komplexe sind bezüglich der Metallkonfiguration labil; die getrennten Diastereomere wandeln sich mehr oder weniger schnell ineinander um. Beide Arten von Komplexen eignen sich jedoch für mechanistische Studien.

## 7. Am Metallatom konfigurationsstabile Komplexe – Mechanismen

Der Reaktion der Menthylester **4** (siehe Schema 3) mit Methylolithium liegt ein ungewöhnlicher Inversionsmechanismus zugrunde. Sie führt zur Eliminierung von Lithiummentholat, und am Eisenatom wird ein Acetyliligand gebildet. Ausgehend vom (+)<sub>546</sub>-drehenden **4a** wird der Acetylkomplex **16b** mit (–)<sub>546</sub>-Drehung erhalten (Abbildung 6); der (–)<sub>546</sub>-Menthylester **4b** ergibt den (+)<sub>546</sub>-Acetylkomplex **16a** (nicht gezeigt).<sup>[54]</sup> Die optischen Drehungen von Ausgangsmaterial und Produkt haben entgegengesetzte Vorzeichen, und die CD-Spektren von **4a** und **16b** sind fast spiegelbildlich zueinander (Abbildung 6, unten).<sup>[54]</sup> Diese chiroptischen Daten weisen auf eine Bild-Spiegelbild-Beziehung zwischen Ausgangsmaterial und Produkt und damit auf einen Inversionsmechanismus hin, der durch die röntgenstrukturanalytische Bestimmung der absoluten Konfiguration am Eisenatom in Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt bestätigt wurde.<sup>[45, 46, 55]</sup>



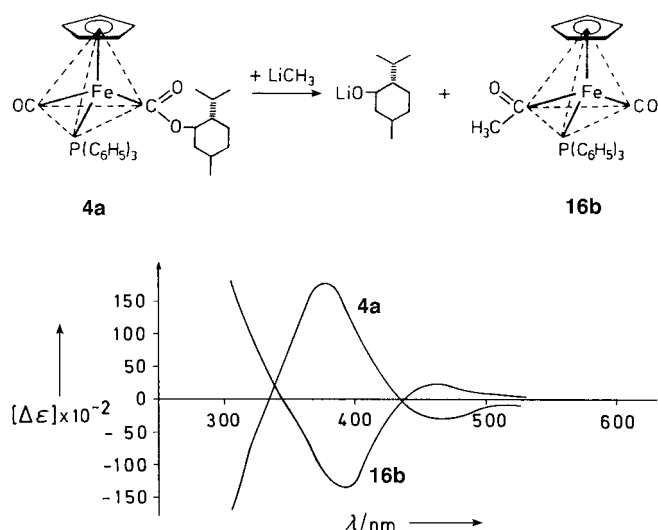
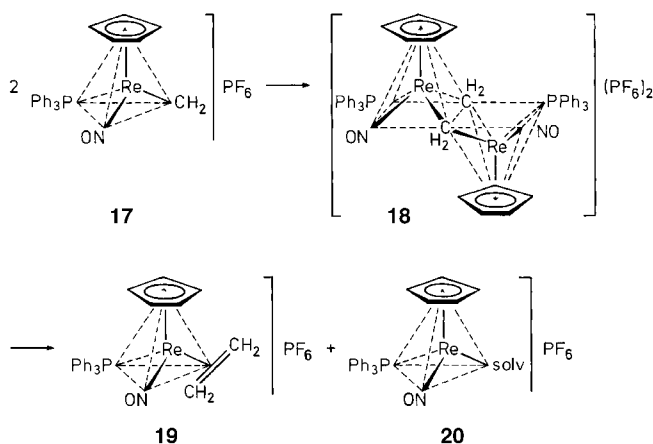


Abbildung 6. Inversion der Konfiguration bei der Reaktion von **4a** mit  $\text{LiCH}_3$  zu **16b**. CD-Spektren von **4a** und **16b** (Konzentrationen etwa  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  in Benzol).

Dies ist folgendermaßen zu erklären: Der Angriff von Methylolithium erfolgt nicht wie erwartet an der Estergruppe des Ausgangsmaterials, sondern am Carbonylliganden, der dadurch in die neue funktionelle Gruppe, den Acetylgruppen, umgewandelt wird. Das Mentholat-Ion dissoziiert von der Estergruppe, der früheren funktionellen Gruppe, ab, und es verbleibt ein Carbonylligand im Produkt. Es tauschen also in der Reaktion von Abbildung 6 zwei Substituenten des Eisenkomplexes **4a** ihre Rollen, der Carbonylligand und die funktionelle Gruppe. Dies entspricht einer Inversion der Metallkonfiguration beim Übergang von **4** zu **16**, obwohl keine der vom Eisenatom ausgehenden Bindungen gespalten wird. Nur ein Angriff von Methylolithium am Carbonylliganden kann die Inversion am Eisenatom erklären, ein Angriff an der Estergruppe würde zur Retention der Konfiguration führen.<sup>[55]</sup>

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$  hat sich als ein vielseitiges chirales Fragment erwiesen, mit dem J. A. Gladysz et al. eine „stereochemische Tiefenbohrung“ durchgeführt haben.<sup>[56–58]</sup> Eine besondere Rolle spielten dabei chirale Lewis-Säuren, Konformationsanalysen und die molekulare Erkennung, für die die Verknüpfung von zwei Methyliden- zu einem Ethenliganden in Schema 7 ein Beispiel ist.<sup>[59]</sup> Der Methylidenkomplex **17**<sup>[60]</sup> kuppelt bereits bei Raumtemperatur in Dichlormethan in ca. 50 % Ausbeute und damit quantitativ zum Ethenkomplex **19**. Die Reaktion ist zweiter Ordnung. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß **17** oder sein Enantiomer 2.3mal schneller reagieren als ihr racemisches Gemisch. Kreuzungsexperimente bestätigten, daß bei der Kuppelung die homochiralen (*R,R*)- und (*S,S*)-Übergangszustände bevorzugt sind (Selbsterkennung der Enantiomere).<sup>[59]</sup> Überraschend ist dies deshalb, weil Nichtlinearität und chirale Verstärkung in der enantioselektiven Katalyse darauf beruhen, daß sich zweikernige Komplexe bilden, bei denen (*R,S*)-Dimere stabiler sind als (*R,R*)- und (*S,S*)-Dimere.<sup>[61–63]</sup> *meso*-Dimere enthalten ein Inversionszentrum. In ihnen können sich die Substituenten der beiden Molekülhälften optimal

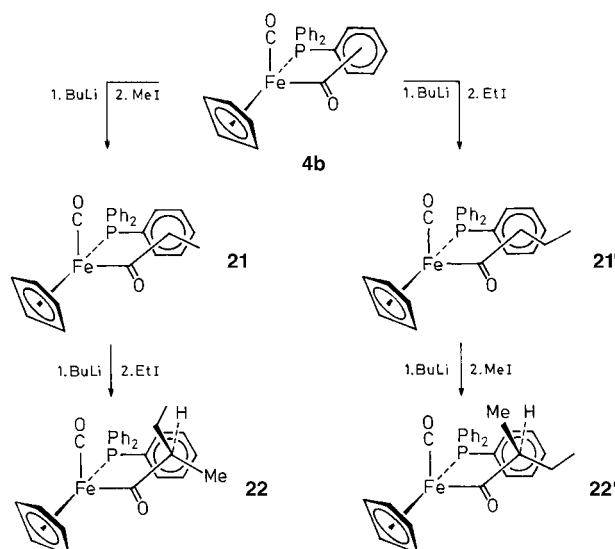
„aus dem Weg gehen“; für homochirale Dimere wie **18** ist dies nicht möglich. Die Bildung des Kupplungsprodukts **19** verläuft mit >98 % Retention am Rheniumatom, und das solvatisierte Zwischenprodukt **20** kann mit Nitrilen unter Retention der Konfiguration am Rheniumatom abgefangen werden.<sup>[59]</sup>



Schema 7. Molekulare Erkennung bei der Verknüpfung von zwei Methylidenliganden in **17** zu einem Ethenliganden in **19**.

## 8. Am Metallatom konfigurationsstabile Komplexe – organische Synthese

Auch für Reaktionen, die nicht am chiralen Metallatom, sondern an den Liganden ablaufen, und damit für die enantioselektive organische Synthese, können optisch aktive Übergangsmetallverbindungen eingesetzt werden. Die Verbindungen (+)- und (–)- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COMe})]$  wurden zu optisch aktiven Auxiliaren entwickelt, die als hochstereoselektive stöchiometrische Reagentien kommerziell zur Verfügung stehen und über die Enolatchemie des Acetylgruppen die Synthese einer Vielzahl von interessanten Verbindungen ermöglichen.<sup>[64–68]</sup> Dies sei an der doppelten Alkylierungssequenz in Schema 8 gezeigt.



Schema 8.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COMe})]$  als chirales Auxiliar: Synthese beider Konfigurationsreihen von  $\alpha$ -C-chiralen Carbonsäuren.

Der Komplex **4b** lässt sich mit Butyllithium an der Methylgruppe des Acetyligenanden zum Enolat deprotonieren.<sup>[69]</sup> Die Reaktion mit Methyljodid zu **21** ist nahezu quantitativ. Setzt man diese Verbindung in einem weiteren Zyklus von Metallierung und Alkylierung ein, dann wird bei Verwendung eines Alkylierungsmittels, dessen Alkylrest sich von dem des ersten Alkylhalogenids unterscheidet, ein neues Chiralitätszentrum am Acyligenanden aufgebaut. So liefert Ethyljodid in der zweiten Alkylierung den 2-Methylbutyrylrest (**22**). Ausgehend von dem am Eisenatom (*R*)-konfigurierten **4b** entsteht **22** mit (*R*)-Konfiguration im Acylrest in einer optischen Reinheit von >200:1.<sup>[70–72]</sup> Kehrt man die Reihenfolge der Alkylierungen um, so bildet sich der im Acylrest (*S*)-konfigurierte Komplex **22'** ebenfalls in einer optischen Reinheit von >200:1.<sup>[70–72]</sup> Mit Br<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wird die Eisen-Acyl-Bindung gespalten, und die entsprechenden Carbonsäuren lassen sich nahezu optisch rein isolieren. Durch doppelte Metallierung/Alkylierung können somit  $\alpha$ -C-chirale Carbonsäuren beider Konfigurationsreihen hergestellt werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von **4b** ergab, daß einer der Benzolringe des Triphenylphosphanliganden eine Seite des Acetyligenanden so vollständig abschirmt (siehe Formel in Schema 8), daß ein Angriff nur von der anderen Seite möglich ist. Diese Abschirmung ist eine der Voraussetzungen für die beobachteten außergewöhnlich hohen Stereoselektivitäten. Es kommt hinzu, daß die Alkylgruppe des Acetyligenanden im Komplex eine einheitliche Konformation bevorzugt. So nehmen Acetylsauerstoff und Carbonylligand *anti*-Positionen ein, und das  $\beta$ -C-Atom der Alkylkette befindet sich *syn* zum kleinen Acylsauerstoff (und *anti* zum großen [CpFe(CO)(PPh<sub>3</sub>)]-Rest), wie in Schema 8 sowohl für das *n*-Propionyl-Zwischenprodukt **21** als auch für das *n*-Butyryl-Zwischenprodukt **21'** angedeutet ist. Ähnlich steuert die Chiralität am Fe-Atom die Bildung neuer asymmetrischer C-Atome in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position des Acyligenanden bei Aldolkondensationen und Michael-Reaktionen in hoher Enantioselektivität.<sup>[68–72]</sup>

## 9. Am Metallatom konfigurationslabile Komplexe – Mechanismen der Änderung der Metallkonfiguration

Optisch aktive metallorganische Verbindungen mit chiralen Übergangsmetallatomen sind im festen Zustand konfigurationsstabil. In Lösung erfolgt jedoch in vielen Fällen eine Änderung der Metallkonfiguration, wobei mehrere Mechanismen nachgewiesen werden konnten.

Die Änderung der Konfiguration des Metallatoms kann mit Hilfe polarimetrischer Messungen verfolgt werden. Liegen zueinander enantiomere Komplexe vor, die ausschließlich chirale Metallatome enthalten, so resultiert unter Verlust der optischen Aktivität das 1:1-Racemisierungsgleichgewicht. Verwendet man dagegen Diastereomere, die zusätzlich zum konfigurationslabilen Metallatom noch konfigurationsstabile asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, so stellen sich bei der Epimerisierung am Metallatom Diastereomerengleichgewichte mit von null verschiedenen optischen Drehungen und von 1:1 abweichenden Gleichgewichtsverhältnissen ein. Abbildung 7 zeigt ein Beispiel für den Drehwertabfall<sup>[73]</sup> und

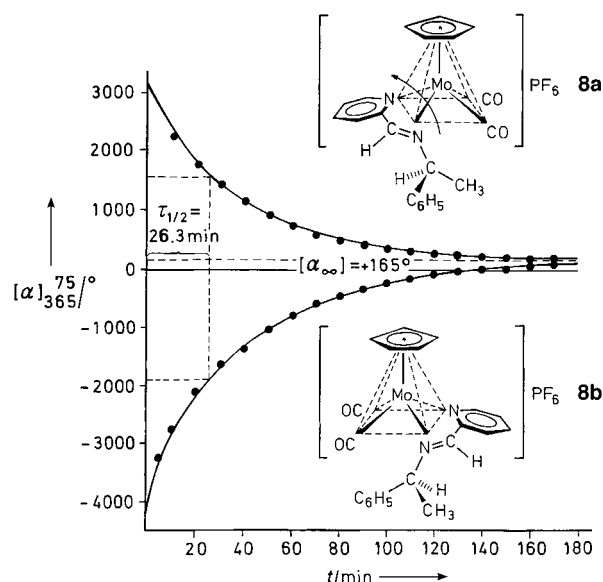


Abbildung 7. Drehwertabfall bei der Epimerisierung der Komplexe **8a** und **8b** in Dimethylformamid bei 75 °C.

die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht für die sich in der Metallkonfiguration unterscheidenden quadratisch-pyramidalen Verbindungen **8a** und **8b** (M = Mo), deren Synthese in Schema 5 beschrieben ist<sup>[33, 34]</sup> und deren absolute Konfigurationen bekannt sind.<sup>[74, 75]</sup>

Da metallorganische Verbindungen meist farbig sind und im sichtbaren Bereich stark absorbieren, ist die Lichtdurchlässigkeit bei polarimetrischen Messungen begrenzt. Man kann daher nur verdünnte Lösungen untersuchen, deren Luftempfindlichkeit ein mögliche Fehlerquelle ist. Diastereomere unterscheiden sich jedoch auch, wie erwähnt, meist in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Daher läßt sich die Kinetik der Konfigurationsänderung durch zeitabhängige Integration geeigneter NMR-Signale verfolgen. Bei dieser Meßtechnik können größere Substanzmengen verwendet werden, die Möglichkeiten zum Luftausschluß sind besser und die Ergebnisse daher verlässlicher als die durch Polarimetrie gewonnenen. Abbildung 8 zeigt die auf diese Weise gemessene Änderung der Konzentration des (*S*<sub>Co</sub>,*R*<sub>C</sub>)-Cobalt-Phospho-Komplexes **13a** als Funktion der Zeit bei der Einstellung des Epimerisierungsgleichgewichts mit **13b** und ihre Auswertung nach erster Ordnung.<sup>[38]</sup>

Die Konfigurationsänderung am Metallatom ist in den meisten Fällen eine Reaktion erster Ordnung. Ein anschauliches Maß für die Konfigurationsstabilität sind daher die Halbwertszeiten. Die quadratisch-pyramidalen Verbindungen **8** (Abbildung 7) haben in DMF bei 75 °C eine Halbwertszeit von 26,3 min.<sup>[33]</sup> Lösungen dieser Komplexe können also bei Raumtemperatur kurzzeitig gehandhabt werden, ohne daß sich die Konfiguration am Metallatom ändert. Bei den Cobalt-Phospho-Komplexen **13a** und **13b** (Abbildung 8) beträgt die Halbwertszeit für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht in [D<sub>6</sub>]Benzol bei 30 °C 141 min. In diesem Fall ist bei Raumtemperatur in Lösung bereits mit einem langsamen Konfigurationswechsel am Cobaltatom zu rechnen.<sup>[38]</sup>

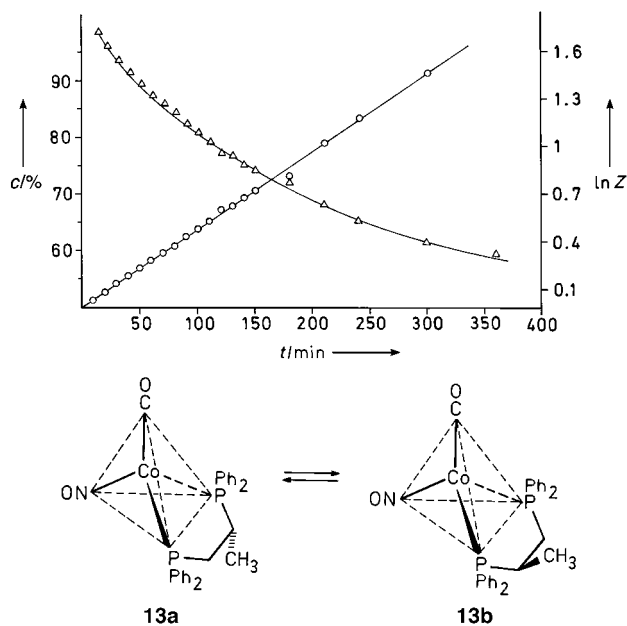
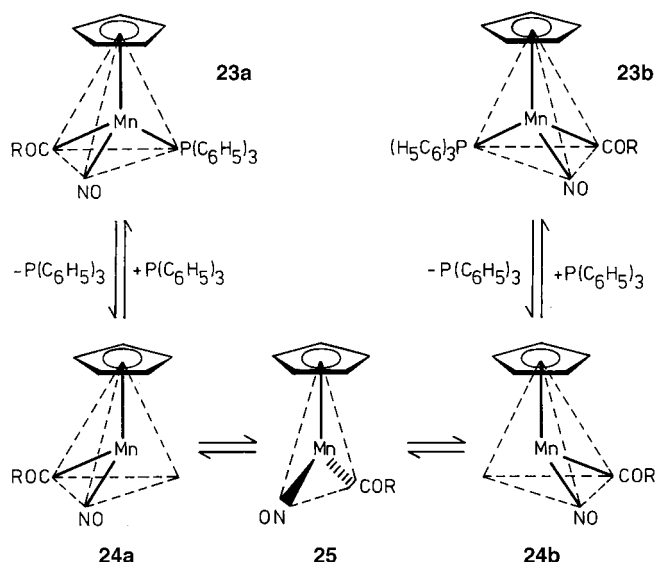


Abbildung 8. Epimerisierung des Komplexes **13a** in  $[D_6]$ Benzol bei  $35^\circ\text{C}$  (Gleichgewichtsverhältnis **13a**:**13b** = 50:50) und Auswertung nach erster Ordnung. Die Änderung der Konzentration  $c$  von **13a** wurde anhand der Integration des Methylsignals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verfolgt.  $Z = ([13a]_0 - [13a]_\infty)/([13a] - [13a]_\infty)$ .

Alle bisherigen Befunde sprechen dafür, daß die Konfigurationsänderung der quadratisch-pyramidalen Verbindungen intramolekular über eine Pseudorotation verläuft, bei der sich im Endeffekt der unsymmetrische Chelatligand im Komplex um  $180^\circ$  dreht, wie in der oberen Formel von Abbildung 7 durch den Pfeil angedeutet.<sup>[35, 50, 73, 76, 77]</sup> Solche intramolekularen Isomerisierungen am Metallatom können  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch auch mit Hilfe diastereotoper Sonden untersucht werden, ohne daß zuvor eine Racematspaltung bezüglich der Konfiguration des Metallatoms durchgeführt werden muß. Diese Koaleszenzmessungen decken jedoch den Bereich relativ schneller Reaktionen und damit einen ganz anderen Geschwindigkeitsbereich ab als die zeitabhängige Integration geeigneter Diastereomerensignale.

## 10. Am Metallatom konfigurationslabile Komplexe – Stereochemie und Mechanismen

Treten bei der Konfigurationsänderung am Metallatom Zwischenstufen auf, so lassen sich mit Hilfe der stereochemischen Markierung durch die optische Aktivität mehr Informationen aus Racemisierungs- und Epimerisierungsexperimenten gewinnen als mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie. Beispiele hierfür sind die Acylmangankomplexe **23** in Schema 9, deren Racemisierung durch einen Bruch der Mangan-Triphenylphosphan-Bindung eingeleitet wird. Die Halbwertszeit des Benzoylderivats **23a** ( $R = \text{Ph}$ ) beträgt 49.4 min bei  $20^\circ\text{C}$  in Toluol.<sup>[78]</sup> Kinetische und stereochemische Argumente sprechen dafür, daß bei der Abdissoziation des Triphenylphosphanliganden zunächst eine pyramidale Zwischenstufe **24a** gebildet wird,<sup>[78–84]</sup> die noch die Chiralität des Ausgangsmaterials aufweist. Diese pyrami-



Schema 9. Konfigurationsänderung der Komplexe **23a** und **23b** über die chiralen Zwischenstufen **24a** und **24b** und den achiralen Übergangszustand **25**.  $R = \text{Methyl, Phenyl, } para\text{-substituierter Benzolring}$ .

dale Zwischenstufe kann über den planaren Übergangszustand **25** (wie ein Ammoniakderivat) umklappen. Anlagerung von Triphenylphosphan an die invertierte Zwischenstufe **24b** führt dann zur entgegengesetzten Konfiguration am Metallatom in **23b** und in der Folge zur Racemisierung. Ein stereochemischer Beleg für das Auftreten chiraler Zwischenstufen bei der Racemisierung der Mangankomplexe **23a** und **23b** ist die Bildung optisch aktiver Substitutionsprodukte, wenn man die Zwischenstufen mit geeigneten Phosphanliganden abfängt.<sup>[79, 80]</sup> Die Abfangprodukte haben die gleiche relative Konfiguration wie das Ausgangsmaterial. Das Auftreten pyramidalen Zwischenstufen des Typs **24** wurde durch die Ergebnisse von Berechnungen gestützt,<sup>[85]</sup> die neuerdings bestätigt wurden.<sup>[86]</sup>

Die Retention bei der Phosphansubstitution in den Mangankomplexen **23a** und **23b** ließe sich statt mit den ungesättigten Zwischenstufen **24a** und **24b**, die eine gewisse pyramidale Stabilität aufweisen, auch mit gesättigten Zwischenstufen des Typs **26** erklären, die  $\eta^2$ -gebundene Acylsubstituenten enthalten (Abbildung 9). In dieser Zwischenstufe

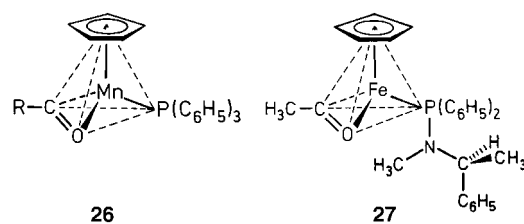
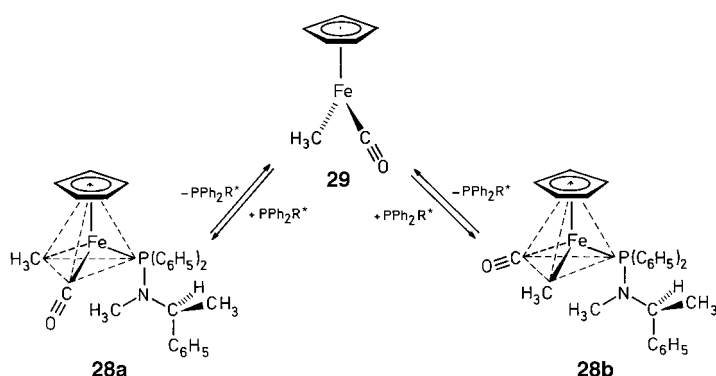


Abbildung 9. Mögliche  $\eta^2$ -Acylzwischenstufen bei Konfigurationsänderungen an Metallatomen.  $R = \text{Methyl, Phenyl, } para\text{-substituierter Benzolring}$ .

würde das Manganatom chiral bleiben. Dabei würde es bei einem Rückseitenangriff des Acylsauerstoffatoms zur Inversion kommen, während ein Frontseitenangriff zur Retention führen würde. Bei der Reaktion der  $\eta^2$ -Acylzwischenstufe mit einem Phosphanliganden würden die Prozesse in umgekehr-

ter Richtung ablaufen (mikroskopische Reversibilität). Diese mögliche Erklärung für die Retention bei der Reaktion von Schema 9 wurde zunächst nicht in Erwägung gezogen, weil der erste stabile  $\eta^2$ -Acylkomplex erst nach der Durchführung der beschriebenen Untersuchungen publiziert wurde.<sup>[87]</sup> Daß diese Art der Stabilisierung nicht von der Hand zu weisen ist, ergibt sich daraus, daß Retention bei Substitutionsreaktionen bisher nur bei Verbindungen mit Acyl- und Esterliganden beobachtet wurde, nicht aber bei Komplexen, denen zur  $\eta^2$ -Bindung befähigte Liganden fehlen. So reagieren die den Mangankomplexen **23** entsprechenden Acyl(aminophosphan)-eisen-Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{COR})(\text{PPh}_2\text{NRR}^*)]$ <sup>[88–90]</sup> bei Phosphansubstitution auch unter teilweiser Retention der Konfiguration, für die  $\eta^2$ -Acylzwischenstufen der Art **27** (Abbildung 9) diskutiert wurden.<sup>[91]</sup> Dagegen fehlt bei den entsprechenden Alkyl(aminophosphan)eisen-Komplexen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{Me})(\text{PPh}_2\text{NR}^*\text{R}^*)]$  **28**<sup>[92, 93]</sup> (Schema 10)



Schema 10. Konfigurationsänderung der Komplexe **28a** und **28b** über die planare Zwischenstufe **29** unter Verlust der stereochemischen Information am Metallatom.

bisher jeder Anhaltspunkt für das Auftreten von chiralen Zwischenstufen bei der Phosphansubstitution.<sup>[94]</sup> Vielmehr verläuft hier die Phosphansubstitution unter Verlust der stereochemischen Information am Metallatom über die planare Zwischenstufe **29**, die vom Phosphan von der Vorderseite oder von der Rückseite angegriffen werden kann und die beiden Diastereomere mit entgegengesetzten Eisenkonfigurationen im Diastereomerengleichgewicht ergibt.<sup>[94]</sup>

Die Epimerisierung der Alkyleisenkomplexe **28a** und **28b** läuft in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $70^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von 70 min ab. Durch Elektronentransferkatalyse<sup>[95]</sup> dagegen kommt es bei oxidativem Start mit  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$  bei  $20^\circ\text{C}$  innerhalb von 5 min zur vollständigen Epimerisierung. Über die katalytische Bildung einer 17e-Spezies läßt sich die Epimerisierung am Fe-Atom also gegenüber der thermischen Reaktion der 18e-Spezies drastisch beschleunigen.<sup>[94]</sup>

## 11. Diastereomerengleichgewichte

Liegen die Synthesetemperaturen für metallorganische Komplexe deutlich unter den Temperaturen, bei denen Epimerisierung am Metallatom eintritt, so entstehen die optisch aktiven Metallkomplexe unter kinetischer Kontrolle. Das Diastereomerenverhältnis ist dann ein Maß für die optische

Induktion der stabilen Chiralitätszentren in den Liganden bei der Bildung der Metallkonfiguration während der Reaktion. Unterschiedliche Folge- oder Zersetzungsreaktionen der häufig luftempfindlichen Diastereomere können die Isomerenverhältnisse jedoch genauso verändern wie Fraktionierungen, die während der Aufarbeitung der Syntheseansätze stattfinden.<sup>[96]</sup>

Sehr viel besser zu untersuchen sind die Diastereomerengleichgewichte, die sich bei der Konfigurationsänderung am Metallatom einstellen. Fehlen spezifische intramolekulare Wechselwirkungen, so liegen diese Gleichgewichte häufig in der Gegend von 50:50.<sup>[96]</sup> Unter Nutzung spezieller Effekte, z. B. von  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen<sup>[97]</sup> wie dem  $\beta$ -Phenyleffekt (siehe unten), gelingt es, extreme Diastereomerenverhältnisse zu erreichen.<sup>[77]</sup> Über eine Verschiebung der Diastereomerengleichgewichte von Thioamidato- und Amidinatokomplexen des Vierbein-Klavierstuhl-Typs von 50:50 bis zu 99:1 durch einfache Substituentenvariation wurde bereits zusammenfassend berichtet.<sup>[77, 96]</sup> Auch die neuerdings viel untersuchten Arenrutheniumkomplexe,<sup>[48, 49, 98–107]</sup> die Katalysatorvorläufer sind (siehe unten),<sup>[108–114]</sup> zeichnen sich teilweise durch extreme Diastereomerenverhältnisse aus. So gilt für das Komplexpaar **15a/15b** von Abbildung 4 in Chloroform bei Raumtemperatur ( $R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ ):( $S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ ) = 95:5. Hier ist der  $\beta$ -Phenyleffekt<sup>[77, 115]</sup> die Ursache der Stabilisierung des ( $R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ )-Diastereomers **15a** gegenüber dem ( $S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ )-Diastereomer **15b**. In **15a** ist der Phenylrest des 1-Phenylethylsubstituenten dem  $\pi$ -gebundenen Benzolliganden zugewandt, was eine verzerrt T-förmige Struktur bedingt.<sup>[116]</sup> Diese ist an den beiden ORTEP-Darstellungen in Abbildung 4 deutlich zu erkennen.<sup>[48, 49]</sup> Daß dieses Strukturelement auch in Lösung als Vorzugskonformation beibehalten wird, zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Es kommt zu einer Hochfeldverschiebung des Signals für den  $\pi$ -gebundenen Arenrest, der im inneren Anisotropiebereich des Phenylrestes des 1-Phenylethylsubstituenten liegt. Diese Stabilisierung durch  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung<sup>[97]</sup> erklärt die Bevorzugung der ( $R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ )-Form **15a** im Diastereomerengleichgewicht.

Ein neueres Beispiel für diese  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen und ihre Auswirkungen ist das Komplexpaar **30a/30b** (Abbildung 10), dessen Komponenten sich nur in der Rutheniumkonfiguration unterscheiden.<sup>[101]</sup> Das ( $R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ )-Isomer **30a** dominiert im Diastereomerengleichgewicht mit 93.5:6.5. Die  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung des  $\pi$ -gebundenen Benzolliganden mit dem Phenylsubstituenten C25-C30 des 1-Phenylethylrests ist in der ORTEP-Darstellung (Abbildung 10, unten links) deutlich zu sehen. Im ( $S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ )-Isomer **30b** fehlt diese stabilisierende Wechselwirkung; der Phenylsubstituent C19-C24 „hängt“ im ORTEP-Plot „nach unten“ und ist weit vom  $\pi$ -gebundenen Benzolliganden entfernt (Abbildung 10, unten rechts). In Lösung zeigt sich die  $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung außer an den Signalintensitäten vor allem an den chemischen Verschiebungen: Während die Signale des  $\pi$ -gebundenen Arens in **30b** „normal“ bei  $\delta = 6.37$  liegen, führt der  $\beta$ -Phenyleffekt im ( $R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$ )-Diastereomer **30a** zu einer Hochfeldverschiebung nach  $\delta = 5.68$ . Die Verbindungen **30a** und **30b** sind für Arenrutheniumkomplexe relativ konfigurationsstabil:<sup>[48, 49, 101, 104]</sup> Die Halbwertszeit für die Epimerisierung in Nitromethan bei  $85^\circ\text{C}$  beträgt 58 min.

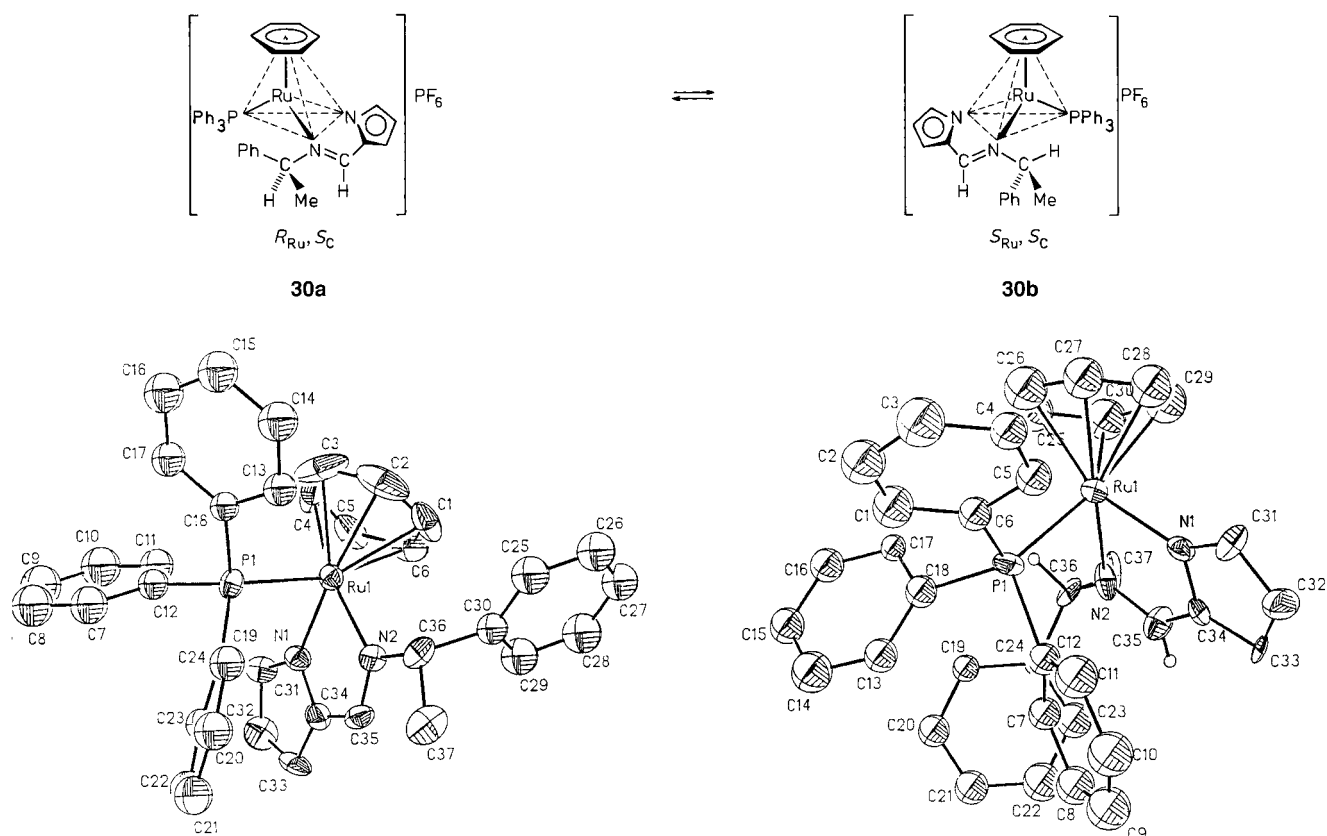


Abbildung 10. Die Komplexe **30a** und **30b** (Gleichgewichtsverhältnis in  $[D_3]$ Nitromethan bei  $85^\circ\text{C}$  93.5:6.5) und ORTEP-Darstellungen ihrer Kationen, die sich nur in der Konfiguration am Rutheniumatom unterscheiden.

## 12. Verbindungen mit chiralen Metallatomen in der enantioselektiven Katalyse

Beim Aufbau chiraler Produkte aus prochiralen Vorläufern spielt der Abstand zwischen Induktor und Substrat eine große Rolle. Je kleiner dieser Abstand ist, um so besser sollten die Chiralitätsübertragung und damit die optische Induktion sein. Bei der enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallverbindungen wird in der Regel mit optisch aktiven Liganden gearbeitet, deren Chiralität meist von den Substituenten oder dem Chelatgerüst herrührt (① in Abbildung 11). Das induzierende Chiralitätszentrum ist damit relativ weit entfernt vom Metallatom, an dem die Katalyse abläuft. Spezielle Mechanismen der Chiralitätsübertragung sorgen dafür, daß viele dieser Reaktionen trotzdem mit außergewöhnlich hoher Enantioselektivität verlaufen. Bei der Hydrierung von Dehydroaminosäuren wird eine bestimmte chirale Konformation im Chelatgerüst des Liganden und, daraus

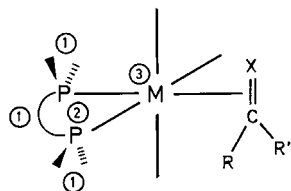


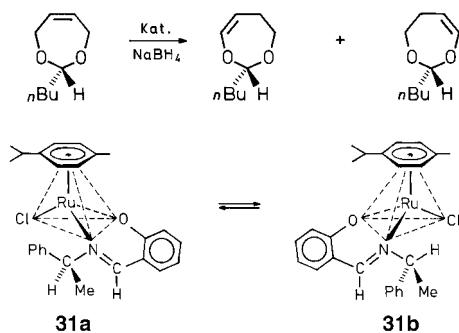
Abbildung 11. Ein oktaedrischer Phosphanmetallkomplex-Katalysator, an dem ein prochirales Substrat  $RR'C=X$  in ein chirales Produkt umgewandelt wird. Die optische Induktion kann vom Chelatring oder von den Phosphorsubstituenten (②), von den koordinierenden Phosphoratomen (②) oder vom Metallatom selbst ausgehen (③).

resultierend, die Ausrichtung der Phenylsubstituenten an den Phosphoratomen in Flächen/Kantenorientierung als Erklärung für die Enantioselektivität herangezogen.<sup>[117–119]</sup>

In den Horner-Phosphanen<sup>[120]</sup> und in Liganden wie Di-pamp<sup>[14]</sup> sind die induzierenden Chiralitätszentren die Phosphoratome (② in Abbildung 11), die sich deutlich näher am Metallatom befinden. Für eine breite Anwendung hinderlich ist jedoch die langwierige Synthese dieser „P-chiralen“ Verbindungen. Wäre das Metallatom des Katalysators selbst das induzierende Chiralitätszentrum (③ in Abbildung 11), so wäre dies der kürzest mögliche Abstand. Tiefgreifende Auswirkungen auf die Umwandlung prochiraler Substrate in chirale Produkte in der Koordinationssphäre des Metallatoms wären die Folge. Da metallorganische Verbindungen der vorgestellten Art den üblichen enantioselektiven Katalysatoren ähnlich sind, wurde immer wieder versucht, Übergangsmetallkomplexe mit chiralen Metallatomen als Katalysatoren für enantioselektive Reaktionen zu verwenden. Durchschlagende Erfolge blieben jedoch bisher aus.<sup>[121]</sup> Die Verbindungen waren entweder zu stabil oder für die geplanten Umsetzungen nicht als Katalysatoren geeignet.

Die Bemühungen, optisch aktive Komplexe mit chiralen Metallatomen für enantioselektive katalytische Transformationen nutzbar zu machen, konzentrieren sich derzeit auf die Arenrutheniumkomplexe.<sup>[108–114]</sup> Während bei Noyori Katalysatorvorläufer  $[(\eta^6\text{-aren})\text{Ru}(\text{binap})\text{Hal}]^+$  ( $\text{binap} = 1,1'$ -Binaphthalin-2,2'-diylbis(diphenylphosphan)) das Aren bei der





Schema 11. Desymmetrisierung des prochiralen 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepins. Die Reaktion wird von den Komplexen **31a** und **31b** katalysiert.

Hydrierung abgespalten wird,<sup>[122]</sup> verbleibt es bei der Olefinisomerisierung gemäß Schema 11 im Komplex.<sup>[114]</sup> Diese Olefinisomerisierung geht von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin aus, das aus *cis*-1,4-Butandiol und Valeraldehyd leicht zugänglich ist.<sup>[123]</sup> Es enthält eine Symmetrieebene, die bei der katalytischen Isomerisierung verschwindet. Bei dieser Desymmetrisierung wandert die Doppelbindung von der Allyl- in die Vinylposition. Das *n*-Butyl-substituierte Kohlenstoffatom wird dabei zu einem Asymmetriezentrum. Bei dieser Reaktion waren mit Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren<sup>[123]</sup> des von der Weinsäure abgeleiteten Liganden diop<sup>[124]</sup> Enantiomerenüberschüsse von 12–13 % erreicht worden. Neuerdings konnte die Enantioselektivität (für das *tert*-Butyldihydrodioxepin) mit Nickel-chiraphos-Katalysatoren<sup>[125]</sup> auf 67 % *ee* gesteigert werden.<sup>[126]</sup>

Die Arenrutheniumkomplexe **31a** und **31b**<sup>[48, 49]</sup> erwiesen sich in der Olefinisomerisierung nach Schema 11 als katalytisch aktiv. Mit ihnen wurden optische Induktionen bis zu 61 % *ee* erreicht.<sup>[114]</sup> Auch bei Diels-Alder-Reaktionen wurden Arenrutheniumkomplexe mit chiralen Metallatomen und optisch aktiven Chelatliganden mit Erfolg als enantioselektive Katalysatoren eingesetzt.<sup>[112, 113, 127]</sup> Unter den Bedingungen der Olefinisomerisierung (20 °C, 24 h) stellt sich für den Komplex **31** zwar das Diastereomergleichgewicht **31a** ⇌ **31b** ein, solche Gleichgewichte liegen aber, wie erwähnt, stark auf einer Seite. Welche Beiträge das Haupt- und das Neben-Diastereomer dabei zur Enantioselektivität der katalytischen Olefinisomerisierung leisten und wie sich die beiden Diastereomere in ihrer Reaktivität unterscheiden, muß offen bleiben. Das Charakteristikum des Mechanismus der Dehydroaminosäure-Hydrierung mit Rhodiumkatalysatoren nach Halpern und Brown ist ja, daß das Neben-Diastereomer Produkt-bestimmend ist.<sup>[128]</sup>

### 13. Ausblick

Bei der Hydrierung von Dehydroaminosäuren mit Komplexen vom Typ des Wilkinson-Katalysators ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die oxidative Addition von H<sub>2</sub> an die quadratisch-planaren Komplexe **32a** und **32b** (Abbildung 12), die miteinander im Gleichgewicht stehen und zueinander diastereomer sind (gleiches optisch aktives Chelatphosphan P\*P und Vorderseiten- bzw. Rückseitenkoordination des prochiralen Olefins). Bei der oxidativen Addition

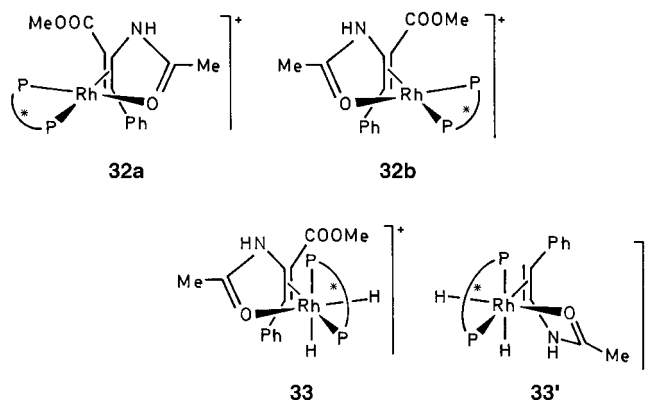


Abbildung 12. Zwischenstufen bei der enantioselektiven Hydrierung von Methyl- $\alpha$ -N-acetylaminocinnamat. Oben: die Diastereomere **32a** und **32b** mit unterschiedlicher Koordination der olefinischen Doppelbindung. Unten: die aus **32b** bei der oxidativen Addition von H<sub>2</sub> entstehenden Zwischenstufen **33** und **33'**, die sich in der Metallkonfiguration unterscheiden. In **33'** ist die COOMe-Gruppe der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

von H<sub>2</sub> an **32a** und **32b** entstehen oktaedrische Komplexe, denen Strukturen wie **33** zugeschrieben werden.<sup>[128]</sup> Auch in diesen Verbindungen ist das Metallatom stereogen. Dabei ist zu **33** ein Diastereomer mit spiegelbildlicher Metallkonfiguration, **33'**, möglich, und zwar ohne Veränderung der *cis/trans*-Anordnung im Ligandengerüst.<sup>[77, 129–131]</sup> Diese beiden Diastereomere gehören zum Produkt-bestimmenden Ast, der von dem sehr reaktiven quadratisch-planaren Neben-Diastereomer **32b** ausgeht. Die chiralen Metallkomplexe **33** entstehen in jedem Katalysezyklus aufs neue. Die Produktbildung erfolgt jedoch unter reduktiver Eliminierung und führt zu den quadratisch-planaren Rhodiumverbindungen **32** zurück, in denen das Rhodiumatom nicht mehr stereogen ist. Damit werden in jedem Katalysezyklus unter der Kontrolle des P\*P-Liganden chirale Metallkomplexe auf- und abgebaut, allerdings in passiver, in bezug auf die Metallkonfiguration nicht zu beeinflussender Weise. Eine aktive Nutzung der Chiralität am Metallatom in enantioselektiven Katalysatoren bleibt somit eine Herausforderung für die Zukunft.

Eingegangen am 4. August 1998 [A 293]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1194–1208

- [1] Sowohl W. Hieber als auch F. Basolo teilten mir später mit, sie hätten in ihren Gruppen ebenfalls versucht, diese Idee zu verwirklichen – offenbar nicht mit den richtigen Systemen.
- [2] J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 445.
- [3] J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [4] F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 209.
- [5] L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, McGraw-Hill, New York, **1965**.
- [6] R. J. P. Corriu, C. Guérin, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, 20, 265.
- [7] R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. J. E. Moreau, *Top. Stereochem.* **1984**, 15, 43.
- [8] T. Murafuji, T. Mutoh, Y. Sugihara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1693.
- [9] T. Murafuji, K. Satoh, Y. Sugihara, *Organometallics* **1998**, 17, 1711.
- [10] F. A. Davis, R. H. Jenkins, Jr. in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: J. D. Morrison, J. W. Scott), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 313.
- [11] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161.

- [12] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 942.
- [13] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445.
- [14] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567.
- [15] Y. Saito, *Inorganic Molecular Dissymmetry*, Springer, Berlin, **1979**.
- [16] H. Brunner in *Chirality—From Weak Bosons to the  $\alpha$ -Helix* (Hrsg.: R. Janoschek), Springer, Berlin, **1991**, S. 166.
- [17] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1887.
- [18] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 382.
- [19] H. Brunner, H.-D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, C7.
- [20] H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 368, 120.
- [21] H. Brunner, H.-D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 135.
- [22] R. B. King, A. Efraty, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2374.
- [23] R. A. James, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 850.
- [24] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 249.
- [25] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett, D. Reichard, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1177.
- [26] H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, P53.
- [27] H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 219.
- [28] H. Brunner, W. Rambold, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 1013.
- [29] H. Brunner, J. Doppelberger, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 673.
- [30] H. Brunner, W. Steger, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 1493.
- [31] H. Brunner, J. Doppelberger, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, 84, 923.
- [32] G. M. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 783.
- [33] H. Brunner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3600.
- [34] H. Brunner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 418.
- [35] H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* **1977**, 11, 157.
- [36] H. Brunner, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 57, 183.
- [37] H. Brunner, W. Miehl, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 164; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 84.
- [38] H. Brunner, P. Faustmann, A. Dietl, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 255.
- [39] H. Brunner, P. Faustmann, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 129.
- [40] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **1956**, 12, 81.
- [41] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385.
- [42] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 567.
- [43] C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, 67.
- [44] H. Brunner, *Enantiomer* **1997**, 2, 133.
- [45] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 776.
- [46] G. M. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 783.
- [47] E. Ruch, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 65.
- [48] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 866.
- [49] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1499.
- [50] H. Brunner, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1974**, 239, 213.
- [51] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 151.
- [52] H. Brunner in *Chemical Synthesis. Gnosis to Prognosis* (Hrsg.: C. Chatgililoglu, V. Snieckus), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 91.
- [53] H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1975**, 56, 67.
- [54] H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 21, C18.
- [55] I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 142, 235.
- [56] G. A. Stark, M. A. Dewey, G. B. Richter-Addo, D. A. Knight, A. M. Arif, J. A. Gladysz in *Stereoselective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, J. Sundermeyer), Vieweg, Braunschweig, **1995**, S. 51.
- [57] O. Meyer, P. C. Cagle, K. Weickhardt, D. Vichard, J. A. Gladysz, *Pure Appl. Chem.* **1966**, 68, 79.
- [58] J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 550.
- [59] J. H. Merrifield, G.-Y. Lin, W. A. Kiel, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5811.
- [60] J. H. Merrifield, C. E. Strouse, G. A. Gladysz, *Organometallics* **1982**, 1, 1204.
- [61] C. Puchot, O. Samuel, E. Duñach, S. Zhao, C. Agami, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2353.
- [62] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 49.
- [63] C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2922.
- [64] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, A-310.
- [65] S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, R. J. C. Easton, S. C. Preston, K. H. Sutton, J. C. Walker, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, 608.
- [66] S. G. Davies, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 13.
- [67] B. K. Blackburn, S. G. Davies, M. Whittaker in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: I. Bernal), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 141.
- [68] S. G. Davies, *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 31.
- [69] N. Aktoglu, S. G. Davies, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1303.
- [70] G. J. Baird, S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, C1.
- [71] G. J. Baird, J. A. Bandy, S. G. Davies, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1202.
- [72] S. L. Brown, S. G. Davies, D. F. Foster, J. I. Seeman, P. Warner, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 623.
- [73] H. Brunner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 632.
- [74] S. J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 353.
- [75] I. Bernal, S. J. LaPlaca, J. Korp, H. Brunner, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 382.
- [76] H. Brunner, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, 423.
- [77] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 879.
- [78] H. Brunner, M. Langer, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, 223.
- [79] H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer, W. Steger, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 810.
- [80] H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 189.
- [81] H. Brunner, J. A. Aclasis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 104, 347.
- [82] H. Brunner, W. Steger, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 239.
- [83] H. Brunner, W. Steger, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 1493.
- [84] H. Brunner, W. Steger, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1976**, 85, 883.
- [85] P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 536.
- [86] T. R. Ward, O. Schafer, C. Daul, P. Hofmann, *Organometallics* **1997**, 16, 3207; siehe auch K. M. Smith, R. Poly, P. Legzdins, *Chem. Commun.* **1998**, 1903.
- [87] G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, S. Merlino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 522.
- [88] H. Brunner, H. Vogt, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 88, 1231.
- [89] H. Brunner, H. Vogt, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 191, 181.
- [90] H. Brunner, H. Vogt, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, 223.
- [91] H. Brunner, H. Vogt, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2186.
- [92] H. Brunner, M. Muschiol, W. Nowak, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 407.
- [93] H. Brunner, B. Hammer, I. Bernal, M. Draux, *Organometallics* **1983**, 2, 1595.
- [94] H. Brunner, K. Fisch, P. G. Jones, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1521.
- [95] D. Astruc, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 643.
- [96] H. Brunner, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 250.
- [97] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *CH– $\pi$  Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.
- [98] H. Brunner, B. Nuber, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 3223.
- [99] H. Brunner, B. Nuber, T. Neuhiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1877.
- [100] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1253.
- [101] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Organometallics* **1996**, 15, 3616.
- [102] I. de los Rios, M. J. Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 57.

- [103] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 518, 47.
- [104] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3349.
- [105] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3851.
- [106] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1627.
- [107] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, C59.
- [108] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7562.
- [109] J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233.
- [110] K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285.
- [111] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97.
- [112] D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garrat, D. R. Russell, *Chem. Commun.* **1997**, 1351.
- [113] D. Carmona, C. Cativiela, S. Elipse, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, M. Pilar, L.-R. de Viu, L. A. Oro, C. Vega, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1997**, 2351.
- [114] H. Brunner, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 3231.
- [115] J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 559.
- [116] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525.
- [117] W. S. Knowles, B. D. Vineyard, M. J. Sabacky, B. R. Stults, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **1978**, 3, 573.
- [118] D. Seebach, E. Devaquet, A. Ernst, M. Hayakawa, F. N. M. Kühnle, W. B. Schweizer, B. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1636.
- [119] H. Brunner, A. Winter, J. Breu, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 285.
- [120] H. B. Kagan, M. Sasaki in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, **1990**, S. 51.
- [121] H. Brunner, K. Fisch, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1131.
- [122] K. Mashima, K. Kusano, T. Ohta, R. Noyori, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1208.
- [123] H. Frauenrath, T. Philipps, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 274.
- [124] H. B. Kagan, T.-P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429; diop = 4,5-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan.
- [125] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262; chiraphos = 1,2-Dimethyl-1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan).
- [126] H. Frauenrath, S. Reim, A. Wiesner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 1103.
- [127] D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipse, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, C. Mir, C. Cativiela, M. P. López-Ram de VÍu, *Organometallics* **1998**, 17, 2986.
- [128] J. Halpern in *Asymmetric Synthesis, Vol. 5* (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1985**, S. 41.
- [129] H. Brunner in *Catalysis in Chemistry and Biochemistry. Theory and Experiment* (Hrsg.: B. Pullman), Reidel, Dordrecht, **1979**, S. 255.
- [130] H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, 14, 177.
- [131] H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 39.