

Rhodium–COD-Komplexe chiraler Tripod-Liganden mit drei verschiedenen Donorgruppen: Komplexchemie und Katalyse¹

J. Scherer, G. Huttner^{*}, H. Heidel

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

Eingegangen den 2 September 1996

Abstract

The reaction of the chiral tripod ligands $X_2\text{POCH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)$ ((±)- and *R*-**1a,b**; $X_2 = 2,2'$ -biphenoxy-; $\text{PR}_2 = \text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2$ (**1a**), $\text{PR}_2 = \text{dibenzophosphoryl}(\text{DBP})$ - (**1b**) and $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{PR}''_2)$ ((±)- and *R*-**2**; $\text{PR}'_2 = \text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{PR}''_2 = \text{DBP}$) with $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ is investigated. It yields tripod rhodium COD complexes $[(\mathbf{1a,b})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]\text{PF}_6$ ((±)- and *R*-**3a,b**) and $[(\mathbf{2})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]\text{PF}_6$ ((±)- and *R*-**4**). The tripod ligand is coordinated by all three donor groups in each case, irrespective of the different donor capabilities of the coordinating groups.

The complexes **3a,b** and **4** are catalysts for the hydrogenation of the prochiral olefins acetamidocinnamic acid and dimethylitaconate. Both the poor activity and the low enantioselectivity compared to rhodium complexes containing chiral bisphosphino ligands can be explained by the presence of a third coordinating donor group in the ligand. Thus the trihapto coordination of the tripodal ligands is shown to be more of an impediment for this type of catalytic transformation.

Zusammenfassung

Die Reaktion der chiralen Tripod-Liganden $X_2\text{POCH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)(\text{CH}_2\text{PR}_2)$ ((±)- und *R*-**1a,b**; $X_2 = 2,2'$ -Biphenoxy-; $\text{PR}_2 = \text{P}(4\text{-Me-C}_6\text{H}_4)_2$ (**1a**), $\text{PR}_2 = \text{dibenzophosphoryl}(\text{DBP})$ - (**1b**) und $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)(\text{CH}_2\text{PR}'_2)(\text{CH}_2\text{PR}''_2)$ ((±)- und *R*-**2**; $\text{PR}'_2 = \text{P}(3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2$; $\text{PR}''_2 = \text{DBP}$) mit $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ wird untersucht. Man erhält Tripod–Rhodium–COD-Komplexe $[(\mathbf{1a,b})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]\text{PF}_6$ ((±)- und *R*-**3a,b**) und $[(\mathbf{2})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})]\text{PF}_6$ ((±)- und *R*-**4**). Unabhängig von den verschiedenen Donor-Eigenschaften der koordinierenden Gruppen koordiniert der Tripod-Ligand in allen Fällen über alle drei Donorgruppen.

Die Komplexe **3a,b** und **4** sind Katalysatoren für die Hydrierung der prochiralen Olefine Acetamidozimtsäure und Itaconsäuredimethylester. Sowohl die geringe Aktivität als auch die niedrige Enantioselectivität verglichen mit Rhodiumkomplexen, die chirale Diphosphan-Liganden enthalten, können durch die Anwesenheit einer dritten koordinierenden Donorgruppe im Liganden erklärt werden. Demnach ist die Trihapto-Koordination der Tripod-Liganden für diese Art von katalytischer Transformation eher ein Hindernis. © 1997 Published by Elsevier Science S.A.

Keywords: Chiral tripodal ligands; Chiral phosphite ligands; Chiral phosphine ligands; Chiral rhodium complexes; Rhodium COD complexes; Enantioselective hydrogenation

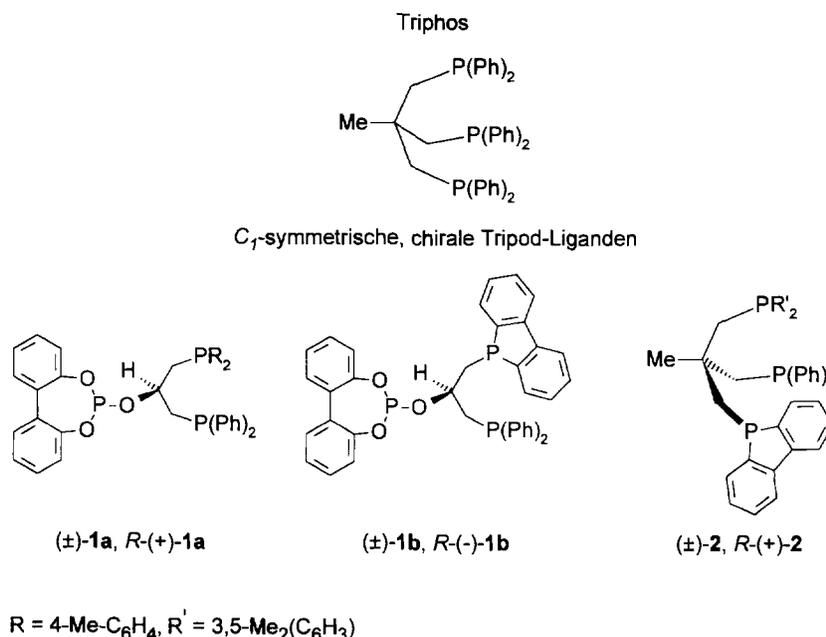
1. Einleitung

Der dreizählige Phosphan–Chelatligand ‘Triphos’ $(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2)_3$ [1] (Schema 1, oben) komplexiert Übergangsmetalle in einem facialen Koordinationsmodus unter Bildung von Triphos–Metall-Komplexen. Dank der guten Ligandeneigenschaften des tripodalen Li-

ganden Triphos existiert für ihn eine breite Koordinations- [2] und Katalysechemie [3–9]. Gerade die katalytische Aktivität der Triphos-Komplexe läßt die Synthese von chiralen, dreizähligen ‘Tripod’-Komplexen sinnvoll erscheinen, da diese bei der enantioselectiven Katalyse aufgrund ihrer starren Koordinationsgeometrie eine effektive Chiralitätsübertragung vom Liganden auf das Substrat zulassen sollten. Tatsächlich ist es gelungen, chirale, enantiomerenreine Tripod-Liganden **1a,b** [10] und **2** [11–13] (Schema 1, unten) mit drei verschiedenen Phosphor-Donorgruppen herzustellen [14–

^{*} Corresponding author.

¹ Prof. Dr. Gerhard Herberich zum 60 Geburtstag gewidmet.



Schema 1.

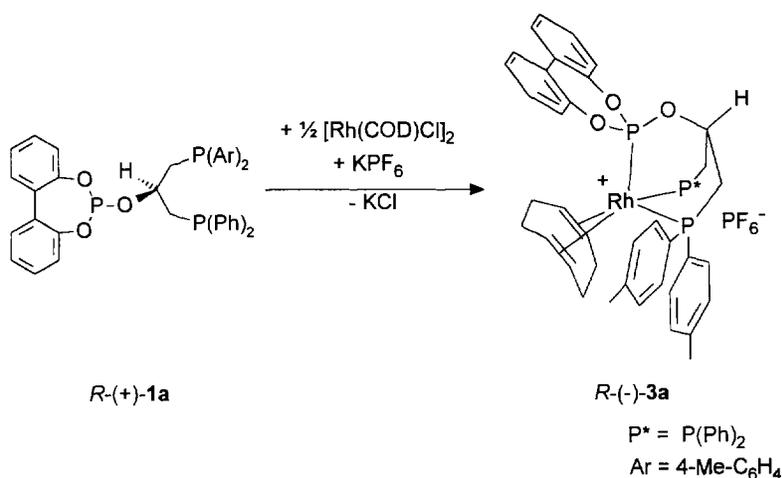
17]. Diese Verbindungen sollen hier auf ihre Eigenschaften als Liganden gegenüber dem Übergangsmetall Rhodium untersucht werden. Insbesondere ist es von Interesse, herauszufinden, ob sich die Anwesenheit dreier, elektronisch differenzierter Donorgruppen auf das Koordinationsverhalten des Tripod-Liganden auswirkt. Die so erhaltenen Komplexe sollen weiterhin auf ihre Eignung als Katalysatoren bei der Hydrierung funktionalisierter Olefine getestet werden.

2. Komplexchemie

Die Liganden (\pm) - bzw. *R*-(+)-**1a** [10], die drei unterschiedliche Donorgruppen enthalten, reagieren mit dem Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und KPF_6 zu Rhodium-COD-Komplexen (Schema 2). Die Salze $[(\pm)\text{-1aRh}^1(\text{COD})]\text{PF}_6$, $(\pm)\text{-3a}$, bzw. $[(R\text{-1aRh}^1(\text{COD})]\text{PF}_6$, *R*-(-)-**3a**, fallen als mikrokristalline Pulver mit Schmelzpunkten von 163 °C bzw. 189 °C an. Im Gegensatz zu den anderen hier beschriebenen (**3b**, **4**) und den literaturbekannten Tripod-Rhodium-COD-Komplexen [10,14,17,18], die sämtlich gelborange- bis orangefarbene Pulver bilden, sind $(\pm)\text{-3a}$ und *R*-(-)-**3a** rot gefärbt. Sie erzeugen beim Auflösen in Dichlormethan, Chloroform, THF oder Aceton dunkelrote Lösungen. Die Farbe muß durch die Anwesenheit der Di(4-methylphenyl)phosphanyl-Donorgruppe hervorgerufen werden.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1, Mitte) erscheint das Resonanzsignal des Phosphorkerns der Phosphit-

gruppe bei $\delta = 146.4$. Durch die Kopplungen des Phosphit-Phosphoratoms zu den beiden Phosphan-Phosphoratomen ($^2J(\text{P},\text{P}) = 30\text{ Hz}$ und 23 Hz) und dem Rhodiumatom (rel. nat. Häufigkeit von ^{103}Rh : 100%, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 182\text{ Hz}$) besitzt es eine 'Dublett von Dublets' Struktur. Die Multiplettsignale der Phosphoratom der beiden Phosphan-Donorgruppen überlagern sich zu einer komplexen Signalgruppe aus 14 Linien (Abb. 1, Mitte). Das Zentrum des Signals des einen Phosphan-Phosphoratoms liegt bei $\delta = 2.8$. Es ist durch die innerhalb der spektralen Auflösung gleich großen Kopplungen des Phosphoratoms zu den beiden anderen Phosphoratomen ($^2J(\text{P},\text{P}) = 30\text{ Hz}$) und die Rhodium-Kopplung ($^1J(\text{Rh},\text{P}) = 101\text{ Hz}$) zu einem Dublett von Triplets mit starkem Dacheffekt aufgespalten (6 Linien). Das Signal des anderen Phosphan-Phosphoratoms erscheint bei $\delta = 0.2$. Da in diesem Fall die Kopplungen zu dem Phosphan-Phosphoratom ($^2J(\text{P},\text{P}) = 30\text{ Hz}$), zu dem Phosphit-Phosphoratom ($^2J(\text{P},\text{P}) = 23\text{ Hz}$) und dem Rhodiumatom ($^1J(\text{Rh},\text{P}) = 101\text{ Hz}$) unterschiedlich groß sind, ist dieses Signal zu einem Dublett von Dublets von Dublets aufgespalten (8 Linien). Eine eindeutige Zuordnung jedes der beiden Signale zu jeweils einer der beiden Phosphangruppen ist aufgrund des geringen Unterschieds der chemischen Verschiebungen nicht möglich. Die Größe der $J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung und die Anwesenheit der $^1J(\text{Rh},\text{P})$ -Kopplung beweisen für die Verbindungen $(\pm)\text{-3a}$ und *R*-(-)-**3a** den trihaptischen Koordinationsmodus des Tripod-Liganden. Die im Vergleich zu den anderen Tripod-Komplexen deutlich andere Farbe ist somit nicht auf



Schema 2.

einen von vergleichbaren Tripod–Rhodium–COD-Komplexen abweichenden Koordinationsmodus des Liganden **1a** in der Verbindung **3a** zurückzuführen.

Im 1H -NMR-Spektrum von **3a** finden sich keine getrennten Signale für die *exo*- und *endo*-ständigen Methylenprotonen des COD-Liganden (vgl. Lit.: [10,17,18]), sondern nur ein einziger, breiter Peak im Bereich $\delta = 2.48$ – 2.16 , dem die Singulettensignale der Methylgruppen ($\delta = 2.35$ und 2.32) der beiden zueinander diastereotopen 4-Methylphenyl-Gruppen überlagert sind. Auch hierin unterscheidet sich **3a** von den anderen hier beschriebenen Tripod–Rhodium–COD-Komplexen, in denen die *endo*- bzw. *exo*-ständigen Methylenprotonen jeweils zwei deutlich getrennte Signale erzeugen.

Im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum erzeugt der im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnell rotierende COD-Ligand (vgl. Lit.: [18]) für die Olefin-Kohlenstoffatome und die Methylen-Kohlenstoffatome jeweils zwei Signale bei $\delta = 85.5$ und 85.2 bzw. bei $\delta = 33.3$ und 32.9 .

Der enantiomerenreine Komplex $R-(-)-3a$ ist optisch aktiv. Sein kleiner Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -5.9$ ist im Gegensatz zu dem Drehwert des freien Liganden $R-(+)-1a$ ($[\alpha]_D^{20} = +3.8$ [10]) negativ.

Die Rhodium-Komplexe $[(\pm)-1b]Rh^I(COD)]PF_6$, $(\pm)-3b$, und $[(R-1b)Rh^I(COD)]PF_6$, $R-(-)-3b$, werden in analoger Weise zur Herstellung von **3a** aus $[Rh(COD)Cl]_2$ und (\pm) - bzw. $R-(+)-1b$ [10] erhalten (Schema 3). Mit einer Phosphan-, einer Phosphol- und einer Phosphit-Donorgruppe ist **3b** die Verbindung mit

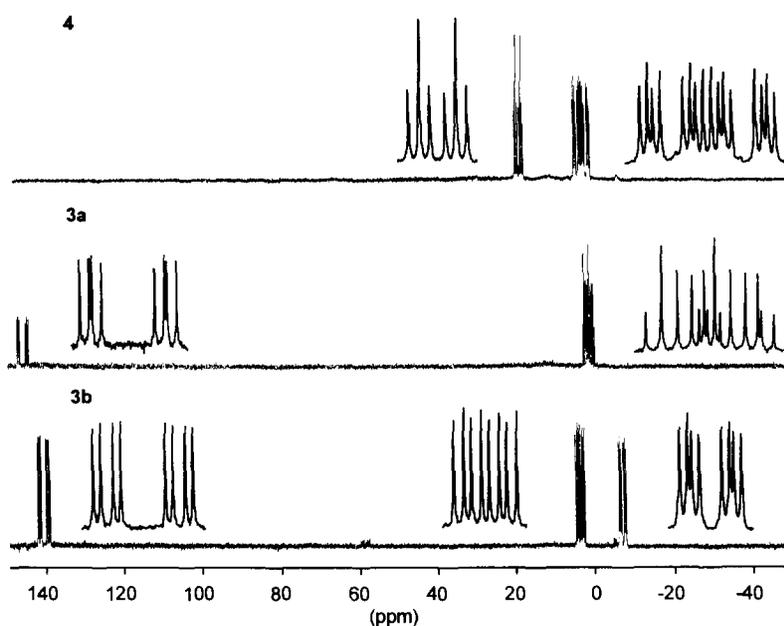
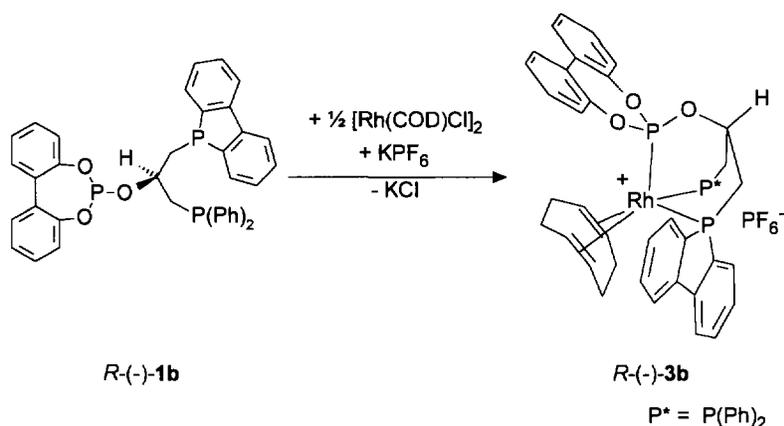


Abb. 1. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **3a,b** und **4** ($CDCl_3$): Teilspektren mit vergrößerten Ausschnitten (Signale des Anions PF_6^- nicht aufgeführt).



Schema 3.

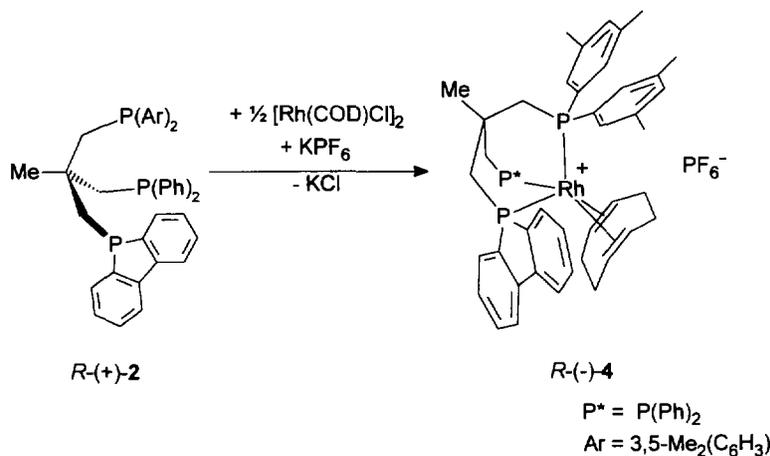
der stärksten Differenzierung der Metall–Phosphor-Bindungen.

Dies wird auch im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1, unten) deutlich, in dem die Multipletts, die die drei Phosphoratome des Kations erzeugen, deutlich getrennt voneinander erscheinen. Das Signal des Phosphit–Phosphoratoms bei $\delta = 141.3$ erfährt eine Koordinations-Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = -1.0$, $\delta_{\text{Ligand}} = 142.3$ [10]). Solche negativen Koordinationsverschiebungen findet man normalerweise nur bei sehr starken π -Akzeptor-Liganden, wie z.B. den Phosphor(III)halogeniden [19]. Weiter fallen hier die deutlich unterschiedlichen $^2J(P,P)$ -Kopplungen von 49 Hz bzw. 19 Hz zu den beiden anderen Phosphoratomen auf. Zusammen mit der Rhodium-Kopplung ($^1J(Rh,P) = 179$ Hz) erhält man für das Signal wie schon bei **3a** eine Dublett von Dublets von Dublets-Struktur. In den ^{31}P -NMR-Spektren von Tripod–Metall-Komplexen mit zwei Phosphan- und einer Dibenzophospholyk(DBP)-Donorgruppe erscheint das Signal des DBP-Phosphoratoms immer bei deutlich tieferem Feld als die Signale der Phosphan-Phosphoratom (vgl. Lit.: [11,20] und Verbindung **4**). Im Spektrum von **3b** erscheint keines der Signale bei einem

Verschiebungswert, der bei signifikant tieferem Feld liegt als die Signale der Phosphan-Phosphoratom in den literaturbekannten Tripod–Rhodium-Komplexen (vgl. Lit.: [2–18,20]). Eine eindeutige Zuordnung der beiden Signalmultipletts bei $\delta = 4.4$ und $\delta = -6.3$ zu jeweils entweder dem Phosphan- oder aber dem DBP-Phosphoratom ist deshalb mit eindimensionalen, homonuklearen NMR-spektroskopischen Methoden nicht möglich. Die Signale sind beide durch zwei $^2J(P,P)$ - und eine $^1J(Rh,P)$ -Kopplung zu Dubletts von Dubletts von Dubletts aufgespalten (Abb. 1, unten).

Auch im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **3b** erzeugen die Olefin- und die Methylenkohlenstoffatome des COD-Liganden jeweils zwei Signale ($\delta = 87.0$ u. 86.6 (CH), 35.6 u. 29.6 (CH₂)). Die stereochemische Differenzierung der beiden Paare zueinander diastereotoper Methin-Protonen in **3b** ist so stark, daß für sie im 1H -NMR-Spektrum zwei getrennte Signale bei $\delta = 3.92$ u. 3.82 beobachtet werden können.

Mit einem Wert von $[\alpha]_D^{20} = -124.3$ ist die optische Rotation des enantiomerenreinen Komplexes $R(-)-3b$ um ein Vielfaches größer als die des unkomplexierten Liganden $R(-)-1b$ ($[\alpha]_D^{20} = -16.7$ [10]).



Schema 4.

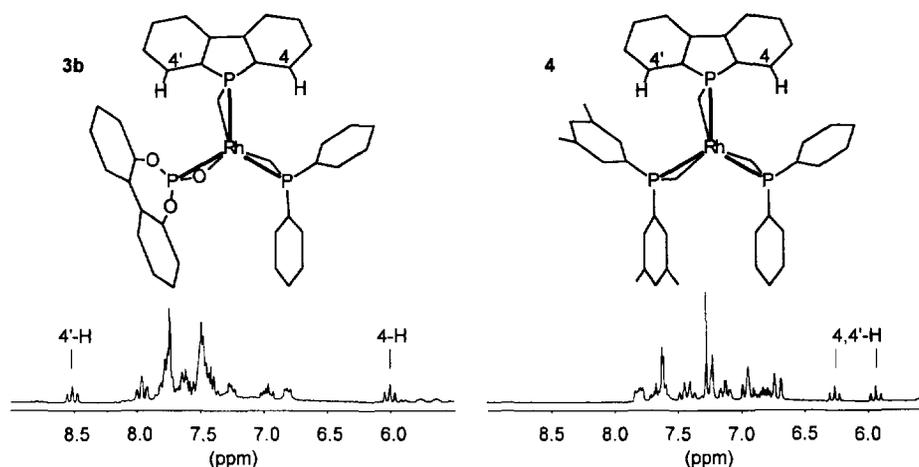


Abb. 2. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3b** (links) und **4** (rechts).

Die Rhodiumsalze $[(\pm)\text{-}2]\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})\text{PF}_6$, $(\pm)\text{-}4$, und $[(R\text{-}2)\text{Rh}^{\text{I}}(\text{COD})\text{PF}_6$, $R\text{-}(-)\text{-}4$, werden nach der üblichen Methode unter Verwendung von $(\pm)\text{-}2$ bzw. $R\text{-}(+)\text{-}2$ [11,12] synthetisiert (Schema 4).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt wieder die drei Signalgruppen für die drei nicht äquivalenten Phosphoratome des Kations (Abb. 1, oben). Im Spektrum von **4** erscheint das Signal des DBP-Phosphoratoms ($\delta = 17.3$) im Vergleich zu den Phosphan-Phosphoratomen ($\delta = 2.8$ bzw. 0.8) bei deutlich tieferem Feld, wie dies bei allen bekannten Tripod-Komplexen mit DBP- und Phosphan-Donorgruppen – mit Ausnahme von **3b** – beobachtet wird [11,20]. Das DBP-Phosphoratom koppelt mit beiden Phosphan-Phosphoratomen mit einer Kopplung von $^2J(\text{P,P}) = 30\text{ Hz}$, so daß zusammen mit der Rhodium-Phosphor-Kopplung von $^1J(\text{Rh,P}) = 104\text{ Hz}$ ein Dublett von Triplets entsteht. Die Phosphan-Phosphoratomen erzeugen zwei eng beieinander liegende Dubletts von Dubletts von Dubletts (Abb. 1, oben).

Die Kohlenstoffatome des COD-Liganden des chiralen Tripod-Komplexes **4** erzeugen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wieder jeweils zwei Signale für die Olefin- bzw. Methylen-Kohlenstoffatome bei $\delta = 84.9$ und 84.5 bzw. $\delta = 33.3$ und 32.2 .

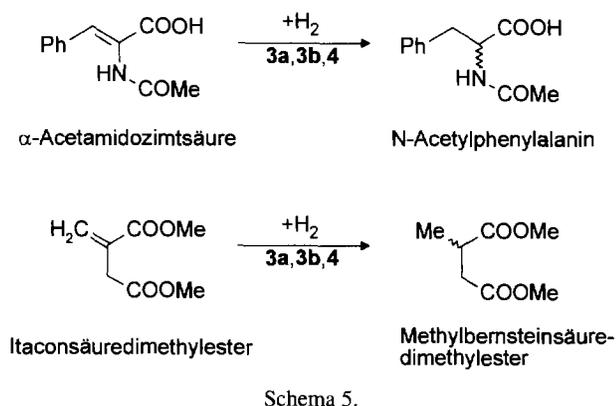
Wie schon im ^1H -NMR-Spektrum von **3b** beobachtet man auch im Spektrum von **4** für die olefinischen Protonen des COD-Liganden zwei Signale bei $\delta = 3.94$ und 3.85 . Diese nur in **3b** und **4** so deutliche Differenzierung der beiden zueinander diastereotopen Protonenpaare der COD-Liganden scheint ihre Ursache in der Anwesenheit des DBP-Restes im Komplex zu haben. So konnte auch für den Tripod-Eisen-Komplex $[(\pm)\text{-}2]\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NCCH}_3)_3\text{BF}_4$ [20] eine starke Beeinflussung der chemischen Verschiebung der Protonen der Acetonitril-Liganden beobachtet werden [20]. Dieser Effekt tritt nur für die zu dem DBP-Liganden *cis*-ständigen Liganden auf, die sehr tief in die Anisotropie-Kegel der aromatischen Ringe des DBP-Restes hineinragen.

Die Protonen der Dibenzophosphophylgruppe der Liganden **1b** und **2** geraten in den Verbindungen **3b** bzw. **4** in enge Nachbarschaft zu den aromatischen Substituenten der anderen Donorgruppen. Am stärksten wirkt sich dies auf die Protonen aus, die in 4- und 4'-Position des DBP-Restes stehen (Abb. 2). Im Falle von **4** gelangen beide Protonen in den abschirmenden Bereich der Anisotropie-Kegel der Diarylphosphanyl-Reste. Ihre ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 5.93$ (pseudo-t, $^2J(\text{P,H}) = ^3J(\text{H,H}) = 7.2\text{ Hz}$) bzw. $\delta = 6.26$ (pseudo-t, $^2J(\text{P,H}) = ^3J(\text{H,H}) = 7.9\text{ Hz}$) erfahren somit im Vergleich zur Verschiebung im freien Liganden **2** ($\delta = 7.66$) eine extreme Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = -1.73$ bzw. -1.40). Im Komplex **3b** tritt dies nur für das Signal von 4-H bei $\delta = 6.00$ (pseudo-t, $^2J(\text{P,H}) = ^3J(\text{H,H}) = 8.2\text{ Hz}$) ein, da 4-H der Diphenylphosphanyl-Gruppe benachbart ist ($\Delta\delta = -1.66$). Das Signal des zweiten Protons (4'-H) bei $\delta = 8.52$ (pseudo-t, $^2J(\text{P,H}) = ^3J(\text{H,H}) = 8.1\text{ Hz}$) erfährt dagegen eine starke Entschirmung und Tieffeldverschiebung ($\Delta\delta = +0.86$), da dieses Proton unter dem Einfluß des Biphenylsystems der Phosphit-Gruppe steht.

Im Gegensatz zu den freien Liganden **1a,b** und **2** sind die Rhodiumkomplexe **3a,b** und **4** so unempfindlich gegenüber Oxidation, daß sie ohne Zersetzung längere Zeit an der Luft gehandhabt werden können. Diese Eigenschaft erweist sich besonders bei der Verwendung von **3a,b** und **4** als Präkatalysatorkomplexe in der katalytischen Hydrierung als vorteilhaft.

3. Katalytische Hydrierung

Tripod-Rhodium-Komplexe wurden schon vereinzelt als Katalysatoren für Hydrierungen von Alkenen eingesetzt [3–6,15,17,18]. Der Tripod-Komplex $[(\text{Triphos})\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ erwies sich hierbei bei der Hydrierung des einfachen Olefins 1-Hexen als sehr reaktiver Katalysator [3,5].



Das wichtigste Standard-Substrat für die katalytische Hydrierung ist die α -Acetamidozimtsäure (AAZ) [21,22] (Schema 5, oben). Als weiteres, prochirales Standard-Substrat bietet sich der Itaconsäuredimethylester (ITA) an, da er aufgrund eines etwas anderen Substitutionsmusters eine zur AAZ unterschiedliche Katalysator-Selektivität zeigt [15,21,22] (Schema 5, unten).

3.1. Aktivität

Zur Abschätzung der katalytischen Aktivitäten wurden Hydrierungen von ITA mit den Katalysatoren **3a** und **4** mit Substrat/Katalysator-Verhältnissen von 125–130:1 durchgeführt. In THF als Lösungsmittel erreicht man bei 50 °C und einem Wasserstoffdruck von 1 bar bei Reaktionsdauern von 7–8 Tagen vollständige Umsetzung. Die Art der Donorgruppen scheint hier keinen

dominanten Einfluß auf die Aktivität der Komplexe auszuüben.

Wie schon bei den Hydrierungen mit zweizähligen Liganden [22] und verwandten Tripod-Liganden [15,17,18] erweist sich Methanol im Vergleich zu THF als deutlich besseres Lösungsmittel. Hierin verlaufen die katalytischen Hydrierungen von ITA unter Verwendung von **3a,b** oder **4** als Katalysatoren bereits bei einer Temperatur von 20 °C und einem Wasserstoffdruck von 1 bar innerhalb von 5 Tagen vollständig ab. Die Hydrierung von AAZ verläuft unter den oben aufgeführten Bedingungen (Methanol, 20 °C, 1 bar H₂, Subst./Kat.-Verh.: 125–130:1) in etwa 7d vollständig.

Die geringe Aktivität der Rhodium-Komplexe mit dreizähligen Phosphan-Liganden gegenüber α -Acetamidozimtsäure (AAZ) und Itaconsäuredimethylester (ITA) ist schon von Burk et al. [15] und von den Verfassern [17,18] in früheren Untersuchungen beobachtet worden. Der Grund für die gegenüber dem System [(Triphos)RhH(C₂H₄)]/1-Hexen [3,5] verringerte Aktivität könnte darin liegen, daß AAZ und ITA im Gegensatz zu 1-Hexen neben der Olefinfunktion zusätzlich eine zur Koordination fähige Carbonylfunktion aufweisen.

3.2. Enantioselektivität

Die Enantiomeren-Überschüsse der Hydrierung von Itaconsäuredimethylester mit *R*-(-)-**3a**, *R*-(-)-**3b** und *R*-(-)-**4** sind mit Werten von *ee* = 0.3% (*R*), 0.9% (*S*) bzw. 0.7% (*S*) sehr klein, aber eindeutig nachweisbar. Erwartungsgemäß ist der erreichte Überschuss bei der

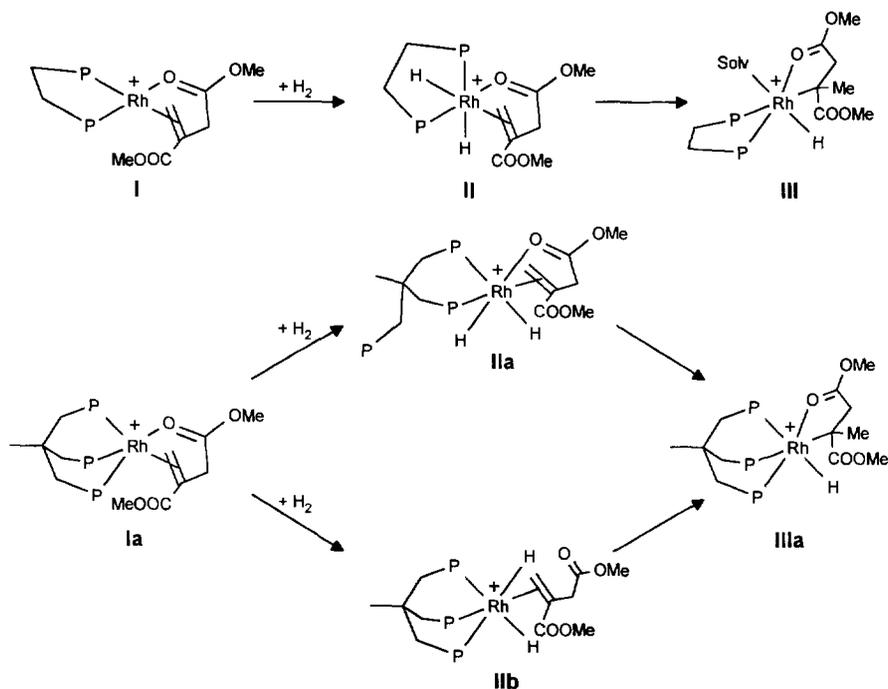


Abb. 3. Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Itaconsäuredimethylester (ITA) mit einem Diphosphan-Rhodium-Komplex nach Halpern [22,23] (oben, Solv = Lösungsmittelmolekül) und hypothetischer Mechanismus der Hydrierung mit einem Tripod-Rhodium-Komplex (unten).

Verbindung *R*-(–)-**3a**, die die geringste stereochemische Differenzierung des Ligand-Gerüsts besitzt, mit 0.3% am niedrigsten. Dieser Wert liegt knapp über der Nachweisgrenze von $\approx 0.1\%$. Der größte Wert von $ee = 0.9\%$ (*S*) wird mit der Verbindung *R*-(–)-**3b** erreicht.

Bei der Hydrierung von α -Acetamidozimtsäure werden mit allen Komplexen Enantiomerenüberschüsse erzielt, die etwa das Drei- bis Achtfache der Werte für Itaconsäuredimethylester betragen. Wie schon bei der Hydrierung von ITA wird auch bei AAZ der geringste Enantiomerenüberschuß mit *R*-(–)-**3a** erreicht ($ee = 1.2\%$ (*R*)). Danach folgen *R*-(–)-**3b** ($ee = 3.3\%$ (*S*)) und *R*-(–)-**4** ($ee = 6.0\%$ (*R*)), in denen die Differenzierung der drei Donorgruppen des Liganden größer ist.

3.3. Mechanismus

Die mit den obengenannten Rhodium-Komplexen erzielbaren, im Vergleich zu chiralen Diphosphan-Rhodium-Komplexen sehr kleinen Enantiomerenüberschüsse könnten – wie schon die geringen katalytischen Aktivitäten – durch die trihaptische Koordination der Tripod-Liganden bedingt sein. In Diphosphan-Rhodium-Komplexen bildet sich nach Halpern [22,23] bei der Katalyse ein Substrat-Katalysator-Komplex **I** (Abb. 3), in dem das Olefin sowohl mit der Olefin-Funktion als auch mit einer der Carbonylfunktionen an das zentrale Rhodium-Kation koordiniert. An diesen 16VE-Komplex lagert sich durch eine oxidative Addition ein H_2 -Molekül unter Bildung eines 18VE-Komplexes **II** an. Dieser reagiert unter Wasserstoff-Insertion in die Doppelbindung zu einem solvensstabilisierten Alkyl-Komplex **III** (Abb. 3) weiter, aus dem schließlich durch reduktive Eliminierung das Hydrierprodukt abgespalten wird. Es ist anzunehmen, daß auch bei der Hydrierung mit Tripod-Rhodium-Komplexen ein Substrat-Katalysator-Komplex (**Ia**, Abb. 3) entsteht, in dem eine der Carbonylfunktionen an das Rhodium-Kation koordiniert. Bei **Ia** handelt es sich um einen kinetisch inerten 18VE-Substrat-Katalysator-Komplex. Die zur Hydrierung notwendige H_2 -Addition an **Ia** kann nur dann erfolgen, wenn einer der Liganden abdissoziiert. Dieser Ligand müßte entweder eine der Phosphor-Donorgruppen (unter Bildung von **IIa**) des Tripod-Liganden oder aber die Carbonylfunktion (**IIb**) des Olefins sein. Es ist plausibel anzunehmen, daß durch diese der H_2 -Addition vorgelagerten Dissoziations-Gleichgewichte die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion stark herabgesetzt wird. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß bei einer Erhöhung des Wasserstoffdruckes die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich anwächst [17,18], denn durch Erhöhung der H_2 -Konzentration sollte das Gleichgewicht in Richtung von **IIa/b** verschoben werden. Gleich über welche der beiden alternativen Zwischenstufen **IIa/b** die Reaktion

abliefe, wäre in beiden Fällen eine Verringerung der sterischen Beeinflussung der verschiedenen Liganden untereinander die Folge. Da aber genau diese Wechselwirkung die Enantioselektivität der Hydrierung bedingt, sollte mit dem Auftreten einer Liganddissoziation ein deutlicher Abfall der erreichbaren Enantiomerenüberschüsse einhergehen, wie er auch im Experiment beobachtet wurde.

4. Schlußfolgerung

Die Tripod-Liganden **1a,b** und **2** komplexieren $[Rh(COD)Cl]_2$ unter Bildung der Rhodium-COD-Komplexe **3a,b** und **4**. In diesen Komplexen sind die Liganden unabhängig von der Art der Donorgruppen trihaptisch über alle Donorfunktionen an das zentrale Rhodiumatom koordiniert.

Die Komplexe **3a,b** und **4** wirken bei der Hydrierung der prochiralen Olefine α -Acetamidozimtsäure und Itaconsäuredimethylester als Katalysatoren. Die beobachteten Reaktivitäten und Enantioselektivitäten sind deutlich niedriger als bei Verwendung von Diphosphan-Rhodium-Komplexen, da die dritte Donorgruppe des Tripod-Komplexes den Substrat-Katalysator-Komplex blockiert.

Die Chemie von chiralen Tripod-Liganden ist dennoch ein lohnendes Forschungsobjekt: Zum einen zeigen Tripod-Komplexe in anderen katalytischen Reaktionen, wie der allylischen Alkylierung [9], der Hydroformylierung [3,5] und der Acetalisierung [7,8] gute Aktivitäten und zum anderen eröffnet besonders die schnelle und in guten Ausbeuten durchführbare Synthese von *R*-(+)-**1a** und *R*-(–)-**1b** [10] die Möglichkeit, chirale Tripod-Liganden in großen Mengen herzustellen. Diese Verbindungen eignen sich somit als Prototypen, mit deren Hilfe es lohnend erscheint, den Einfluß eines dreizähligen Koordinationsmodus eines Liganden auf die Katalysechemie des komplexierten Metalles zu untersuchen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Sämtliche Arbeiten wurden unter getrocknetem Stickstoff als Schutzgas in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die verwendeten, absoluten Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF, Diethylether: Na-Metall; CH_2Cl_2 : CaH_2 ; Methanol: Mg-Metall). Die Dosierung kleiner Flüssigkeitsmengen (100–2000 μ l) erfolgte mit einer Eppendorf-Pipette.

Triethylamin wurde über KOH getrocknet, destilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Aceton wurde vor der Verwendung frisch destilliert. Die käuflichen

Reagenzien Itaconsäuredimethylester (ITA), α -Acetamidozimtsäure (AAZ) und KPF_6 wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Herstellung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ [24], (\pm)- und *R*-**1a,b** [10], (\pm)- und *R*-**2** [11,12] erfolgte gemäß Literatur.

NMR-Spektren: Bruker AC-200 ($T = 298 \text{ K}$) (^1H : 200 MHz; ^{13}C : 50 MHz). Interner Standard durch Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ für ^1H , 77.0 für ^{13}C) relativ zu TMS extern. ^{31}P : 81 MHz, Standard H_3PO_4 (85%) extern. Die ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen. Alle Messungen erfolgten in CDCl_3 als Lösungsmittel. Massenspektren: Finnigan MAT 8230 mit Datensystem SS 300. Ionisierung: Fast-Atom-Bombardement ((FAB), Xenon, Matrix: 4-Nitrobenzylalkohol); die m/z -Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop. Optische Rotation: Polarimeter DIP-370 (Firma Jasco), 10 cm-Mikroküvette, Natrium-D-Linie ($\lambda = 589 \text{ nm}$). Schmelzpunkte: Apparat MFB 595010 (Firma Gallenkamp), Werte nicht korrigiert. GC-MS: HP 589011 (GC) gekoppelt mit HP 5981 (MS) (Firma Hewlett Packard), Kapillarsäule FS Lipodex E (Macherey-Nagel): γ -Cyclodextrin (25 m \times 0.32 mm). Detektor: EI (70 eV). Temperaturprogramme: Vgl. Lit.: [17]. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg.

5.2. (\pm)-[(2-(1-Di(4-methylphenyl)phosphanyl-3-diphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dibenzo[d,f]-1,3-dioxo-2-phosphepin)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)]-hexafluorophosphat ((\pm)-**3a**)

In einem Schlenkkolben mit Septum werden 108 mg (0.22 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in 5 ml Dichlormethan vorgelegt. In einem zweiten Schlenkkolben löst man 85 mg (0.46 mmol) Kaliumhexafluorophosphat unter Zugabe eines Tropfens entgastem Wassers in 5 ml Aceton. Diese Lösung wird zur Rhodiumsalz-Lösung zugespritzt und 5 min gerührt, wobei unter Verblässen der Lösung ein farbloser Kaliumchlorid-Niederschlag ausfällt. Hierzu gibt man die in ebenfalls 5 ml Dichlormethan gelösten 310 mg (0.46 mmol) (\pm)-**1a** und läßt 20 min rühren, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach dunkelrot verfärbt. Man zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, trocknet über Natriumsulfat und zentrifugiert vom Trockenmittel und dem Kaliumchlorid ab. Das Zentrifugat wird danach auf ein Volumen von 5 ml eingengt. Man fällt das Produkt durch Zugabe von 25 ml Diethylether_{abs} in Form eines roten, mikrokristallinen Pulvers aus (Ausbeute: 360 mg (80%)).

Schmelzpunkt: 163 °C (Zers.). Gef.: H, 5.01; C, 55.90; P, 11.09. $\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}$ (1026.72) ber.: H, 4.81; C, 57.32; P, 12.07%. [Die Substanz hält hartnäckig KCl fest. Dies äußert sich in den vergleichsweise

schlechten Analysenwerten.] MS (FAB), m/z (%) [Frag.]: 881(57) [(**1a**) $\text{Rh}(\text{COD})^+$], 773(100) [(**1a**) Rh^+]. ^1H -NMR: $\delta = 7.59$ – 6.88 (m, 26H, arom. H), 5.77 (pseudo-q, 1H, $^3J(\text{P},\text{H}) = 24.7 \text{ Hz}$, 2-H), 3.91 (s, 4H, Olefin-H(COD)), 3.16–3.02 (m, 4H, 3-H u. 1-H), 2.48–2.16 (m, 8H, Methylen- H_{endo} u. H_{exo} (COD)), 2.35 u. 2.32 (s, $2 \times 3\text{H}$, 4- $\text{H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)$). ^{13}C -NMR: $\delta = 148.9$ – 121.0 (aromat. C), 85.5 u. 85.2 (m, C_a Olefin u. C_b Olefin (COD)), 75.9 (s, C-2), 33.3 u. 32.9 (m, C_a Methylen u. C_b Methylen (COD)), 32.1–31.0 (m, C-1 u. C-3), 21.0 (s, $-\text{H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)$). ^{31}P -NMR: $\delta = 146.4$ (ddd, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 182 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2},\text{P}) = 30 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2},\text{P}) = 23 \text{ Hz}$, PO_3), 2.8 (dt, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 101 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{PO}_3},\text{P}) = 30 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2},\text{P}) = 30 \text{ Hz}$, $\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2}$), 0.2 (ddd, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 101 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{PO}_3},\text{P}) = 23 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2},\text{P}) = 30 \text{ Hz}$, $\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2}$), -146.1 (sep, $^1J(\text{P},\text{F}) = 712 \text{ Hz}$, PF_6^-).

5.3. *R*-(-)-[(2-(1-Di(4-methylphenyl)phosphanyl-3-diphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dibenzo[d,f]-1,3-dioxo-2-phosphepin)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)]hexafluorophosphat (*R*-(-)-**3a**)

Vgl. (\pm)-**3a**. Als Ausgangsverbindung dient *R*-**1a**. *R*-(-)-**3a** fällt als rotes Pulver an.

Schmelzpunkt: 189 °C (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = -5.9 \pm 0.1$ ($c = 2.000$, CH_2Cl_2). Analytische Daten: vgl. (\pm)-**3a**.

5.4. (\pm)-[(2-(1-Dibenzophospholyl-3-diphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dibenzo[d,f]-1,3-dioxo-2-phosphepin)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)]hexafluorophosphat ((\pm)-**3b**)

Die Darstellung erfolgt analog Verbindung **3a**. Ausgangsverbindungen: 129 mg (0.26 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, 102 mg (0.55 mmol) Kaliumhexafluorophosphat, 347 mg (0.54 mmol) (\pm)-**1b**. Die Farbe der Rohlösung verfärbt sich nach rotorange. Die Verbindung fällt in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Pulvers an (Ausbeute: 508 mg (98%)).

Schmelzpunkt: 139 °C (Zers.). Gef.: H, 4.82; C, 57.01; P, 12.03. $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{O}_3\text{P}_4\text{Rh}$ (996.65) ber.: H, 4.35; C, 56.64; P, 12.43%. MS (FAB), m/z (%) [Frag.]: 851(100) [(**1b**) $\text{Rh}(\text{COD})^+$], 743(69) [(**1b**) Rh^+]. ^1H -NMR: $\delta = 8.56$ – 5.97 (m, 26H, arom. H), 5.70 (pseudo-q, 1H, $^3J(\text{P},\text{H}) = 24.7 \text{ Hz}$, 2-H), 3.92 u. 3.82 (s, $2 \times 2\text{H}$, Olefin-H(COD)), 3.56–3.16 (m, 2H, 3-H), 2.84 (m, 1H, 1- H_a), 2.32 (m, 1H, 1- H_b), 2.6 (m, 4H, Methylen- H_{endo} (COD)), 1.92 (m, 4H, Methylen- H_{exo} (COD)). ^{13}C -NMR: $\delta = 148.8$ – 120.9 (aromat. C), 87.0 u. 86.6 (m, C_a Methylen u. C_b Methylen (COD)), 76.2 (s, C-2), 35.6 u. 29.6 (m, C_a Olefin u. C_b Olefin (COD)), 33.5–32.4 (m, C-1 u. C-3). ^{31}P -NMR: $\delta = 141.3$ (ddd, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 179 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2},\text{P}) = 49 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2},\text{P}) = 19 \text{ Hz}$, PO_3), 4.4 (dt, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 100 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{PO}_3},\text{P}) = 49 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2},\text{P}) = 28 \text{ Hz}$, $\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2}$), -6.3 (ddd, $^1J(\text{Rh},\text{P}) =$

101 Hz, $^2J(\text{P}_{\text{PO}_3}, \text{P}) = 19$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2}, \text{P}) = 28$ Hz, $\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2}$, -146.0 (sep, $^1J(\text{P}, \text{F}) = 712$ Hz, PF_6^-).

5.5. *R*-(–)-[(2-1-Dibenzophospholyl-3-diphenylphosphanyl-2-propyloxy)-dibenzo[*d,f*]-1,3-dioxa-2-phosphepin](η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)]hexafluorophosphat (*R*-(–)-**3b**)

Vgl. (\pm)-**3b**. Als Ausgangsverbindung dient *R*-**1b**. *R*-(–)-**3b** fällt als orangefarbenes Pulver an.

Schmelzpunkt: 249 °C (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -124.3 \pm 0.3$, ($c = 2.200$, CH_2Cl_2). Analytische Daten: vgl. (\pm)-**3b**.

5.6. (\pm)-[(1-Dibenzophospholylmethyl-1-di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl-1-diphenylphosphanylmethylethan)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)]hexafluorophosphat ((\pm)-**4**)

Die Darstellung erfolgt analog Verbindung **3a**. Ausgangsverbindungen: 341 mg (0.69 mmol) $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, 988 mg (1.46 mmol) Kaliumhexafluorophosphat, 988 mg (1.46 mmol) (\pm)-**2**. Die Farbe der Rohlösung verfärbt sich nach rotorange. Die Verbindung fällt in Form eines orangefarbenen, mikrokristallinen Pulvers an (Ausbeute: 1.42 g (99%)).

Schmelzpunkt: 118 °C (Zers.). Gef.: H, 5.53; C, 59.64; P, 11.49. $\text{C}_{53}\text{H}_{57}\text{F}_6\text{P}_4\text{Rh}$ (1034.83) ber.: H, 5.55; C, 61.52; P, 11.97%. [Die Substanz hält hartnäckig KCl fest. Dies äußert sich in den vergleichsweise schlechten Analysenwerten.] MS (FAB), m/z (%) [Frag.]: 889(15) [$\{(2)\text{Rh}(\text{COD})\}^+$], 781(100) [$\{(2)\text{Rh}\}^+$]. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.83$ – 5.89 (m, 20, arom. H), 5.70 (m, 1H, 2-H), 3.94 u. 3.85 (s, $2 \times 2\text{H}$, Olefin-H(COD)), 2.98–2.02 (m, 14H, CH_2 -P u. Methylen-H(COD)), 2.34 u. 2.13 (s, 12H, Aryl- CH_3), 1.61 (q, 3H, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 3.3$ Hz, C_q - CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 141.3$ – 121.2 (arom. C), 84.9 u. 84.5 (m, C_a Olefin u. C_b Olefin (COD)), 37.2 (m, CH_2 -P), 33.3 u. 32.2 (s, C_a Methylen u. C_b Methylen (COD)), 30.5 (s, C_q - CH_3), 27.8 (s, C_q - CH_3), 21.2 u. 21.1 (s, Aryl- CH_3). $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 17.3$ (dt, $^1J(\text{Rh}, \text{P}) = 104$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{P}(\text{Ar})_2}, \text{P}) = 30$ Hz, $\text{P}(\text{DBP})$), 2.8 (ddd, $^1J(\text{Rh}, \text{P}) = 102$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{DBP}}, \text{P}) = 30$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2}, \text{P}) = 18$ Hz, $\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2}$), 0.8 (ddd, $^1J(\text{Rh}, \text{P}) = 103$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{DBP}}, \text{P}) = 30$ Hz, $^2J(\text{P}_{\text{aP}(\text{Ar})_2}, \text{P}) = 18$ Hz, $\text{P}_{\text{bP}(\text{Ar})_2}$), -146.0 (sep, $^1J(\text{P}, \text{F}) = 712$ Hz, PF_6^-).

5.7. *R*-(–)-[(1-Dibenzophospholylmethyl-1-di(3,5-dimethylphenyl)phosphanylmethyl-1-diphenylphosphanylmethylethan)(η^4 -1,5-cyclooctadien)rhodium(I)]hexafluorophosphat (*R*-(–)-**4**)

Vgl. (\pm)-**4**. Als Ausgangsverbindung dient *R*-(+)-**2**. *R*-(–)-**4** fällt als orangefarbenes Pulver an.

Schmelzpunkt: 214 °C (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7.5 \pm 0.3$, ($c = 1.900$, CH_2Cl_2). Analytische Daten: vgl. (\pm)-**4**.

5.8. Katalysen

Thermostatisierbare Hydrierapparatur (1 bar H_2) nach Marhan (Fa. Normag). Substrate: 141 μl (158.5 mg, 1.00 mmol) Itaconsäuredimethylester (ITA), 210.0 mg (1.02 mmol) α -Acetamidozimtsäure (AAZ), Lösungsmittel: 25 ml Methanol und 140 μl (1 mmol) NEt_3 für ITA bzw. 280 μl (2 mmol) NEt_3 für AAZ, Katalysatoren: 8.0 mg (7.8 μmol) *R*-(–)-**3a**, 8.0 mg (8.0 μmol) *R*-(–)-**3b**, 8.0 mg (7.7 μmol) *R*-(–)-**4**.

Aufarbeitung und Analytik, vgl. Lit.: [17].

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247, Graduierten-Kolleg: "Selektivität in der organischen und metallorganischen Synthese und Katalyse"), dem Fonds der chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Stiftung Volkswagenwerk. Die Arbeit wurde durch die Firma Degussa AG durch eine Sachspende gefördert. J.S. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für die Gewährung eines Fonds-Stipendiums.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir der Belegschaft des Mikroanalytischen Labors des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Heidelberg.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, 84 (1964) 1490.
- [2] L. Sacconi und F. Mani, in G.A. Melson und B.N. Figgis (Hrsg.), *Transition Metal Chemistry*, Vol. 8, Marcel Dekker, New York, 1982, p. 179; M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 338; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 330; P. Barbaro, C. Bianchini, C. Mealli und A. Meli, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 3181; A. Barth, G. Huttner, M. Fritz und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 929; S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai und R. Kremer, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 325; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 303; A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Walter, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 1707; V. Körner, A. Asam, G. Huttner, L. Zsolnai und M. Büchner, *Z. Naturforsch.*, 49b (1994) 1183; V. Sernau, O. Huttner, M. Fritz, B. Janssen, M. Büchner, Ch. Emmerich, O. Walter, L. Zsolnai, D. Günauer und Th. Seitz, *Z. Naturforsch.*, 50b (1995) 1639; V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 193; V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer und O. Walter, *Chem. Ber.*, 129 (1996) 243.
- [3] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, Y. Fujiwara, T. Jintoku und H. Taniguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 299.
- [4] C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J.A. Ramirez, P. Zanello und A. Vacca, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4429.
- [5] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani und J.A. Ramirez, *Organometallics*, 9 (1990) 226.
- [6] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza und A. Albinati, *Organometallics*, 9 (1990) 2283.

- [7] J. Ott, G.M. Ramos Tombo, B. Schmid, L.M. Venanzi, G. Wang und T.R. Ward, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 6151.
- [8] J. Ott, B. Schmid, L.M. Venanzi, G. Wang, T.R. Ward und G.M. Ramos Tombo, *New J. Chem.*, 40 (1990) 495.
- [9] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai und O. Walter, *J. Organomet. Chem.*, 453 (1993) C23.
- [10] J. Scherer, G. Huttner und M. Büchner, *Chem. Ber.*, 129 (1996) 697.
- [11] H. Heidel und G. Huttner, *Z. Naturforsch.*, 48b (1993) 1681.
- [12] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel und G. Helmchen, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 271.
- [13] T. Seitz, A. Muth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 1837.
- [14] M.J. Burk und R.L. Harlow, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1511; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1467.
- [15] M.J. Burk, J.E. Feaster und R.L. Harlow, *Tetrahedron: Asymm.*, 2 (1991) 569.
- [16] T.R. Ward, L.M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich und G.M. Ramos Tombo, *Helv. Chim. Acta*, 74 (1991) 983.
- [17] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner und J. Bakos, *J. Organomet. Chem.*, 520 (1996) 45.
- [18] J. Scherer, G. Huttner, O. Walter, B.C. Janssen und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, zur Publikation eingereicht.
- [19] S. Berger, S. Braun und H.O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Vol. 3, ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1993; K.R. Dixon, in J. Mason (Hrsg.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, 1987, p. 369.
- [20] H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 293.
- [21] H. Brunner und W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, 1993.
- [22] M. Nógrádi, *Stereoselective Synthesis*, VCH, Weinheim, 2nd edn., 1995.
- [23] J. Halpern, in J.D. Morrison (Hrsg.), *Asymmetric Synthesis, Vol. 5, Chiral Catalysis*, Academic Press, New York, 1985, p. 41.
- [24] G. Giordano und R.H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, 28 (1990) 88.