

Funktionelle Phosphane[☆]

Part X. Die homogene Hydrierung von Ketonen und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit 2-(Diphenylphosphanyl)anilido-Komplexen des Iridiums und Rhodiums als Katalysatoren. Molekülstrukturen von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ und $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$

Lutz Dahlenburg *, Konrad Herbst, A. Zahl

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen am 3. Mai 2000; eingegangen in revidierter Form am 19. Juli 2000

Abstract

The catalytic hydrogenation of saturated and unsaturated ketones and aldehydes in the presence of $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NR-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (R = H: **1**; R = Me: **2**), $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NR-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (R = H: **3**; R = Me: **4**), $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**5**), and $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}\{\text{C}(\text{O})\text{camph-(1S)}\}\text{-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**6**, C(O)camph-(1S) = (1S)-camphanoyl) has been investigated. Out of the complexes tried, only **1** showed significant activity for the reduction of the carbonyl group. Evidence is presented that the catalytic cycle is entered by the formation of the *cis*-(*H,H*)-*cis*-(*P,P*)-dihydride $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**9a**) which can be observed by ¹H NMR under 45 bar H₂. The homogeneous hydrogenation of five α,β -unsaturated carbonyl compounds (crotonaldehyde, ethyl vinyl ketone, 2-cyclohexen-1-one, benzylideneacetone, and benzylideneacetophenone), in the presence of **1**, proceeded with chemoselectivities for the corresponding allylic alcohols varying between zero for EtC(O)CH=CH₂ and 77–78% for PhCH=CHC(O)Me and MeCH=CHCHO, respectively. Complexes **1** and **5** were fully characterized by X-ray structure analysis. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Zusammenfassung

Die katalytische Hydrierung gesättigter und ungesättigter Ketone und Aldehyde in Gegenwart von $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NR-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (R = H: **1**; R = Me: **2**), $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NR-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (R = H: **3**; R = Me: **4**), $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**5**), und $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}\{\text{C}(\text{O})\text{camph-(1S)}\}\text{-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**6**, C(O)camph-(1S) = (1S)-Camphanoyl) wurde untersucht. Von den erprobten Komplexen zeigte allein **1** eine deutliche Aktivität für die Reduktion der Carbonylgruppe. Der Katalysezyklus wird wahrscheinlich durch die Bildung des *cis*-(*H,H*)-*cis*-(*P,P*)-Dihydrids $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**9a**), welches sich unter 45 bar H₂ ¹H-NMR-spektroskopisch beobachten lässt, eröffnet. Die homogene Hydrierung fünf α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen (Crotonaldehyd, Ethylvinylketon, 2-Cyclohexen-1-on, Benzylidenacetone und Benzylidenacetophenon) in Gegenwart von **1** lieferte die entsprechenden Allylalkohole mit Chemoselektivitäten zwischen null (EtC(O)CH=CH) und 77–78% (PhCH=CHC(O)Me bzw. MeCH=CHCHO). Die Komplexe **1** und **5** wurden durch Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Rhodium; Iridium; *P,N* Ligands; Hydrogenation; X-ray structure analysis

[☆] For Part IX: see Ref. [1].

* Corresponding author. Tel.: +49-9131-8527353; fax: +49-9131-8527387.

E-mail address: dahlenburg@chemie.uni-erlangen.de (L. Dahlenburg).

1. Einleitung

Die Reduktion von Ketonen, Diketonen und $>C=C<$ -ungesättigten Carbonylverbindungen gehört zu den am häufigsten durchgeführten Schritten der synthetischen organischen Chemie. Derzeit werden für diese Reaktionen in der Regel noch hydridübertragende Verbindungen von Hauptgruppenelementen verwendet [2]. Die aktuellen Forschungsaktivitäten zielen aber auf effiziente katalytische Verfahren, die entweder als Transfer-Hydrierungen (meist mit sekundären Alkoholen oder Ameisensäure als Wasserstoff-Überträgern) oder — unter Verwendung molekularen Wasserstoffs — als Direkthydrierungen die chemo-, regio- und enantioselektive Reduktion der Carbonylfunktion erlauben [3]. Bei beiden Varianten haben sich neben Ruthenium- und Rhodiumkomplexen mit stark basi-

schen starren Bisphosphan-Liganden [4] vor allem Verbindungen des Iridiums und Rutheniums mit *P,N*-dominierten Koordinationssphären als Katalysatoren bewährt [5].

In einer vorausgegangenen Untersuchung berichteten wir über Vaska-analoge Rhodium- und Iridiumkomplexe mit 2-(Diphenylphosphanyl)anilido-Liganden, $[M(CO)(PPh_3)(2-Ph_2PC_6H_4NR-\kappa N, \kappa P)]$ ($M = Rh, Ir$; $R = H, Me$), und deren Reaktionen mit Brønsted- und Lewis-Säuren [6a]. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Anwendungen solcher Derivate als Katalysatoren der Reduktion unterschiedlicher organischer Carbonylverbindungen.

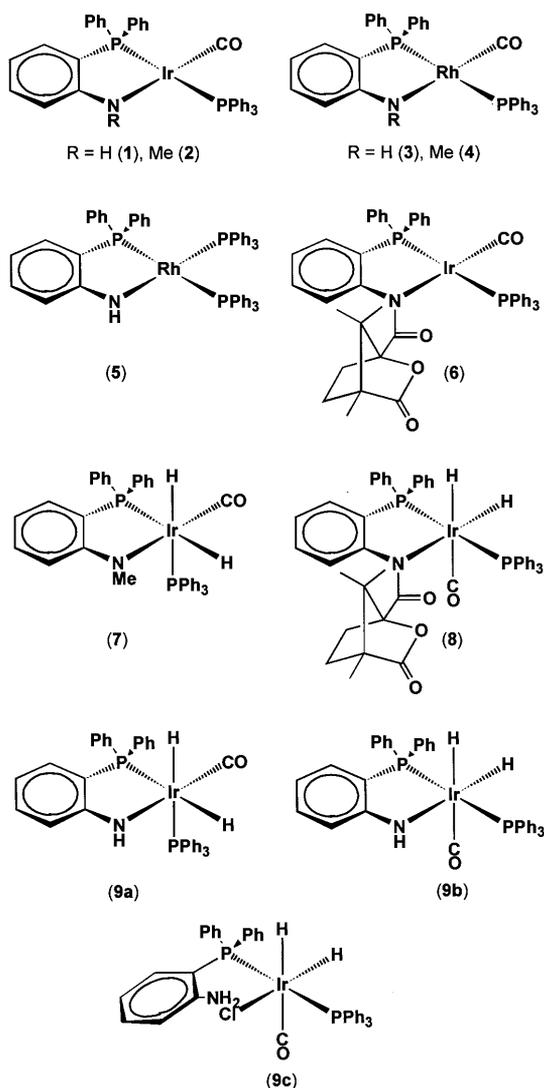
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese und Charakterisierung der verwendeten Komplexe

Folgende Verbindungen wurden auf katalytische Aktivität untersucht: $[Ir(CO)(PPh_3)(2-Ph_2PC_6H_4NR-\kappa N, \kappa P)]$ ($R = H$: **1**; $R = Me$: **2**), $[Rh(CO)(PPh_3)(2-Ph_2PC_6H_4NR-\kappa N, \kappa P)]$ ($R = H$: **3**; $R = Me$: **4**), $[Rh(PPh_3)_2(2-Ph_2PC_6H_4NH-\kappa N, \kappa P)]$ (**5**) sowie (für eventuelle enantiodifferenzierende Anwendungen) auch das *N*-[(1*S*)-Camphanoyl]-Derivat $[Ir(CO)(PPh_3)(2-Ph_2PC_6H_4N\{C(O)camph-(1S)\}-\kappa N, \kappa P)]$ (**6**); Schema 1.

Die Darstellung der Iridium- und Rhodiumkomplexe **1–4** wurde bereits früher beschrieben [6a]. Die Komplexe **5** und **6** erhielten wir auf analogem Wege durch Umsetzung von $[RhCl(PPh_3)_3]$ oder *trans*- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ mit metalliertem 2-(Diphenylphosphanyl)anilin bzw. *N*-[(1*S*)-Camphanoyl]-2-(diphenylphosphanyl)anilin in THF. In **6** stehen die Phosphanliganden in der auch für **1–4** üblichen [6a] *trans*-Position, wie der dafür charakteristischen großen Kopplungskonstante $^2J(P,P)$ von 337 Hz zu entnehmen ist. Komplex **5**, dessen $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum das erwartete *ABMX*-Aufspaltungsmuster aufweist (s. Section 4), wurde — ebenso wie Komplex **1** — auch durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Im Molekül **5** (Abb. 1) bauen die vier Donoratome um das Zentralatom herum eine leicht tetraedrisch verzerrte planare Koordinationsgeometrie auf. Das Ausmaß der tetraedrischen Verzerrung ist, gemessen am Wert des *trans*-Bindungswinkels $P(1)-Rh-P(3)$, $158.81(3)^\circ$, etwa so groß wie im orangen Allotrop des Stammkomplexes $[RhCl(PPh_3)_3]$ (*trans*- $P-Rh-P$, $159.1(2)^\circ$), aber deutlich kleiner als in der roten Modifikation des Wilkinson-Katalysators, in welchem dieser Winkel sich auf nur $152.8(1)^\circ$ beläuft [7]. Infolge des sehr unterschiedlichen *trans*-Einflusses *N*- und *P*-gebundener Liganden ist die $Rh-P(2)$ -Bindung *trans* zu *N* mit $2.239(1)$



Schema 1. Zusammenstellung der Komplexe.

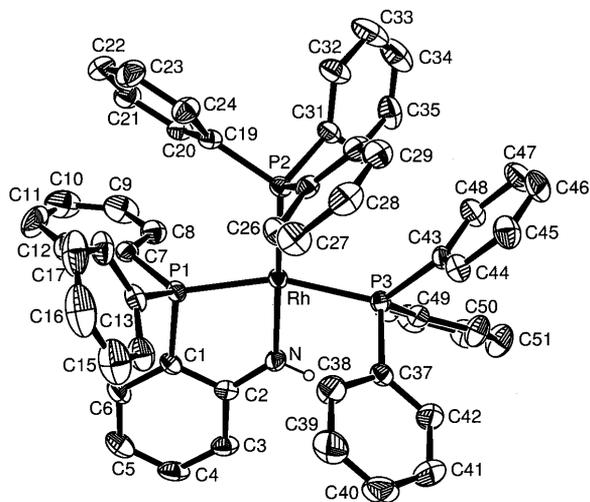


Abb. 1. Strukturmodell von $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N,}\kappa\text{P})]$ (**5**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Rh–P(1), 2.2769(9); Rh–P(2), 2.2391(9); Rh–P(3), 2.3320(9); Rh–N, 2.074(2). P(1)–Rh–P(2), 99.85(3); P(1)–Rh–P(3), 158.81(3); P(2)–Rh–P(3), 95.93(3); P(1)–Rh–N, 80.02(8); P(2)–Rh–N, 179.34(8); P(3)–Rh–N, 84.04(8).

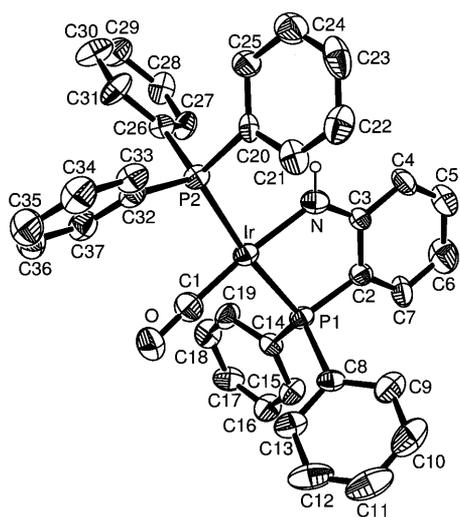


Abb. 2. Strukturmodell von $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N,}\kappa\text{P})]$ (**1**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$): Ir–P(1), 2.286(4); Ir–P(2), 2.308(4); Ir–N, 2.02(1); Ir–C(1), 1.76(2); C(1)–O, 1.19(2). P(1)–Ir–P(2), 171.6(1); P(1)–Ir–N, 81.6(4); P(1)–Ir–C(1), 92.2(6); P(2)–Ir–N, 90.1(4); P(2)–Ir–C(1), 96.0(6); N–Ir–C(1), 173.8(7); Ir–C(1)–O, 177.5(2).

Å deutlich kürzer als die Bindung Rh–P(3) *trans* zu P(1), 2.332(1) Å. Die Länge der zum Fünfring gehöri-gen Bindung zwischen dem Donoratom P(1) und dem Zentralmetall wiederum liegt mit 2.277(1) Å wegen des nivellierenden Einflusses des Chelatsystems zwischen diesen beiden Werten.

Die Strukturparameter des nach den Werten seiner *trans*-Bindungswinkel P(1)–Ir–P(2), 171.6(1) $^\circ$, und N–Ir–C(1), 173.8(7) $^\circ$, im wesentlichen planaren Iridiumkomplexes **1** (Abb. 2) entsprechen weitgehend denen

des von uns schon früher untersuchten *N*-methylierten Analogons **2** [6a]. Ein signifikanter und erwarteter Unterschied besteht aber in den Längen der Ir–N-Bindung, die in **1** 2.02(1) Å misst, in **2** wegen des Raumannspruchs des Methylsubstituenten aber auf 2.100(6) Å gedehnt ist.

2.2. Katalytische Hydrierung von Aceton und oxidative H_2 -Addition

Zur vergleichenden Untersuchung und Bewertung der katalytischen Aktivität der Komplexe **1**–**6** bei der Hydrierung organischer Carbonylverbindungen wurden zunächst Lösungen des betreffenden Metallderivats in CDCl_3 mit einem etwa 10- bis 15-fachen Überschuss an Aceton versetzt und anschließend im Autoklaven unter 50 bar Wasserstoff 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der erhaltenen Reaktionsgemische ergab, dass unter den gewählten Bedingungen nur bei Verwendung von **1** und **5** als Katalysatorkomplexen eine Reduktion des Acetons zu *iso*-Propanol erfolgte. Während die Rhodiumkomplexe **3** und **4** unverändert blieben, bildeten die Iridiumkomplexe **2** und **6** unter oxidativer Addition von H_2 die *cis*-Dihydrido-Derivate $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NMe-}\kappa\text{N,}\kappa\text{P})]$ (**7**) und $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}\{C(\text{O})\text{camph-}(1S)\}\text{-}\kappa\text{N,}\kappa\text{P})]$ (**8**) (Schema 1). Von diesen stellt das bereits früher beschriebene *cis*-(*H,H*)-*cis*-(*P,P*)-Addukt **7** [6a] das durch ‘senkrecht’ zur N–Ir–CO-Achse ablaufende H_2 -Addition unter kinetischer Kontrolle [8] gebildete Produkt dar — im Gegensatz zum *cis*-(*H,H*)-*trans*-(*P,P*)-Derivat **8**, das aus der thermodynamisch bevorzugten Anlagerung [8] des H_2 -Moleküls ‘parallel’ zu N–Ir–CO hervorgeht.

Der katalytisch aktive Iridiumkomplex **1** lag in allen nach Entspannen des Autoklaven erhaltenen Reaktionslösungen unverändert vor. Dagegen ließen die NMR-Spektren der bei Einsatz von **5** als Katalysator gebildeten Produkte auf weitreichende Zersetzung dieses Rhodiumkomplexes während der Umsetzung schließen. Daher beschränkten sich alle weiteren Hydrierreaktionen auf die Verwendung von **1** als Katalysatorsubstanz.

In einer erneut mit Aceton als Substrat durchgeführten Messreihe wurde die Abhängigkeit der Ausbeute an *iso*-Propanol vom Reaktionsdruck bestimmt. Hierzu wurde bei konstanter Reaktionszeit (17 h) und konstantem Verhältnis von Substrat zu Katalysator (28:1) der H_2 -Druck bei einer Umgebungstemperatur von 293 K zwischen 10 und 75 bar variiert. Das erhaltene Ausbeute/Druck-Diagramm (Abb. 3) zeigt oberhalb 80 bar Sättigungscharakter und lässt weiterhin erkennen, dass der unterhalb 20 bar erreichbare Umsatz von Aceton am katalytisch wirksamen Komplex annähernd linear vom Wasserstoffdruck abhängt. Durch Extrapolieren gegen $c(i\text{-PrOH}) = 0$ kann daher ein für die

Reduktion notwendiger Mindestdruck von etwa 8 bar abgeschätzt werden, unterhalb dessen der Katalysatorkomplex nicht mehr aktiv ist.

Das bei konstantem Druck (50 bar), konstanter Temperatur (293 K) und einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 22:1 erhaltene Ausbeute/Zeit-Diagramm ist in Abb. 4 wiedergegeben. Der sigmoide Kurvenverlauf lässt deutlich eine Induktionsperiode erkennen, während der keine nennenswerte Produktion an *iso*-Propanol erfolgt; er ist typisch für eine Folgereaktion, in der erste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist.

Im Verlauf der beobachteten Induktionsperiode wird der Komplex **1**, der bei Normaldruck mit Wasserstoff nicht reagiert, in den *cis*-(*H,H*)-*cis*-(*P,P*)-Dihydridokomplex $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**9a**) umgewandelt. Dies folgt aus einem unter H_2 -Druck durchgeführten NMR-Experiment, bei dem in einer Hochdruck-Messzelle [9] auf eine Lösung von **1** in CDCl_3 Wasserstoff bis zu einem Druck von 45 bar aufgepresst und der Reaktionsverlauf über einen Zei-

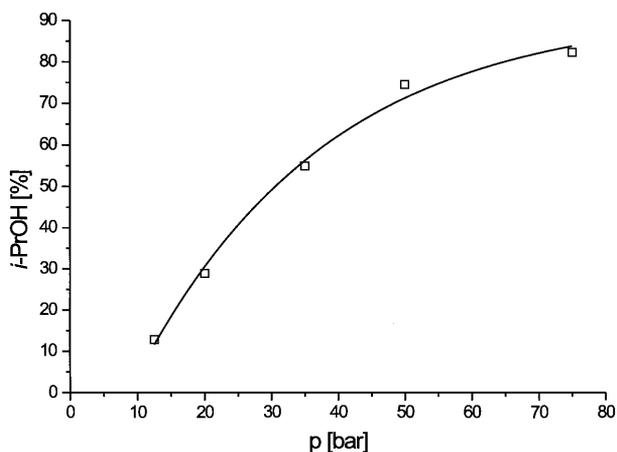


Abb. 3. Ausbeute/Druck-Diagramm der von **1** katalysierten Hydrierung von Aceton; CDCl_3 , $T = 293$ K, Aceton/**1** = 28:1, $t = 17$ h.

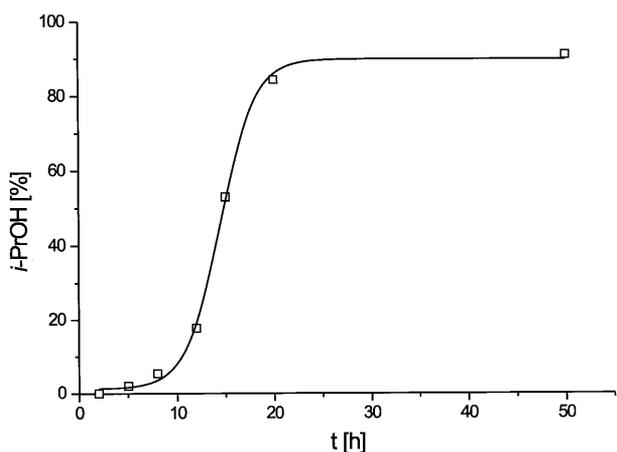


Abb. 4. Ausbeute/Zeit-Diagramm der von **1** katalysierten Hydrierung von Aceton; CDCl_3 , $T = 293$ K, Aceton/**1** = 22:1, $p(\text{H}_2) = 50$ bar.

traum von 24 h $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt wurde. Die Messreihe, aus der einige ausgewählte Spektren in Abb. 5 dargestellt sind, ergab, dass eine erkennbare Addition von H_2 an das Substratmolekül **1** erst ca. 2 h nach Anlegen des Wasserstoffdrucks einsetzte. Die dann bei $\delta = -10.05$ ($\text{trans-}^2J(\text{P,H}) = 160$, $\text{cis-}^2J(\text{P,H}) = 16$ Hz) und $\delta = -8.05$ ($\text{trans-}^2J(\text{P,H}) = 130$, $\text{cis-}^2J(\text{P,H}) = 17$ Hz) beobachtbaren Hydridsignale sind typisch [6a] für die Ausbildung des kinetisch bevorzugten Produktes der 'senkrecht' zu N–Ir–CO ablaufenden H_2 -Addition, *cis*-(*H,H*)-*cis*-(*P,P*)- $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**9a**), in dessen Molekülen beide Hydridoliganden *trans* zu Ir–P angeordnet sind (Schemata 1 und 2). 5 h nach Versuchsbeginn traten im Hydridbereich zusätzlich zwei von einer Spezies **X** herrührende diffuse Signale bei $\delta = -18.50$ und -7.35 auf, deren Aufspaltung zu Pseudotripletts ($\text{cis-}^2J(\text{P,H}) \sim 15$ Hz) erst nach Ablauf weiterer 2 h deutlich wurde. Nach 14 h Reaktionszeit wurden nochmals zwei Signale bei $\delta = -17.30$ und -9.00 beobachtet, bei denen der Pseudotriplett-Charakter infolge offenkundiger Austausch-Verbreiterung aber nur andeutungsweise zu erkennen war (Hydridspezies **Y**). Während das Primäraddukt **9a** nach mehr als 24 h nach Versuchbeginn nicht mehr zu detektieren war, persistierten die Folgeprodukte **X** und **Y** über längere Zeit in Lösung, gaben allerdings nach Ablassen des Wasserstoffdrucks das oxidativ addierte H_2 -Molekül unter Rückbildung von **1** vollständig wieder ab.

Die für **X** und **Y** beobachteten chemischen Verschiebungen und Aufspaltungen der IrH-Resonanzen charakterisieren *cis*-(*H,H*)-*trans*-(*P,P*)-Dihydrido-iridium(III)-Derivate, in denen einer der beiden zu Ir–P *cis*-ständigen Hydridoliganden *trans* zu CO ($\delta = -7.35$ (**X**) bzw. $\delta = -9.00$ (**Y**)), der andere ($\delta = -18.50$ (**X**) bzw. $\delta = -17.30$ (**Y**)) aber *trans* zu einem harten anionischen Donor **X** gebunden ist [6b]. Einem der beiden Komplexe ordnen wir daher die Struktur des zu **9a** isomeren und thermodynamisch stabileren Additionproduktes zu, bei dessen Bildung das H_2 -Molekül 'parallel' zur N–Ir–CO-Achse addiert wurde. Nach Crabtree [8] erfolgt der Übergang des kinetisch begünstigten 'senkrechten' Addukts (**9a**) in die thermodynamisch bevorzugte 'parallele' Form (**9b**) über Gleichgewichte mit dem d^8 -Edukt, in denen sich das thermodynamisch günstigere Isomer mit der Zeit anreichert; Schema 2.

Für die noch verbleibende dritte Hydridspezies postulieren wir die — allerdings nicht beweisbare — Struktur eines durch Reaktion mit dem Lösemittel Chloroform langsam entstehenden Chlorodihydrido-Komplexes mit einzähnig *P*-gebundenen 2-(Diphenylphosphanyl)anilin-Liganden: $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{P})]$ (**9c**); (Schemata 1 und 2). Vergleichbare Ringöffnungsprodukte mit einzähnigen

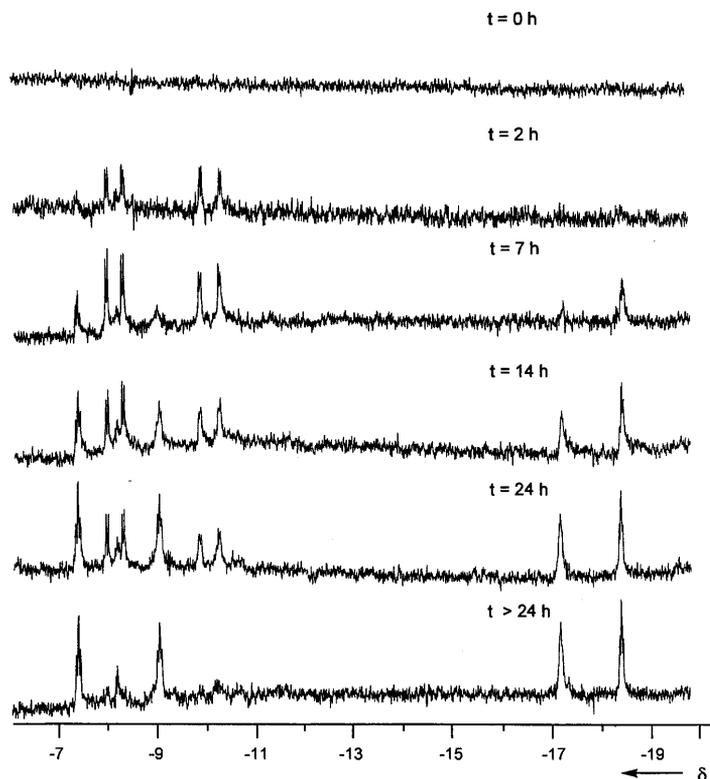
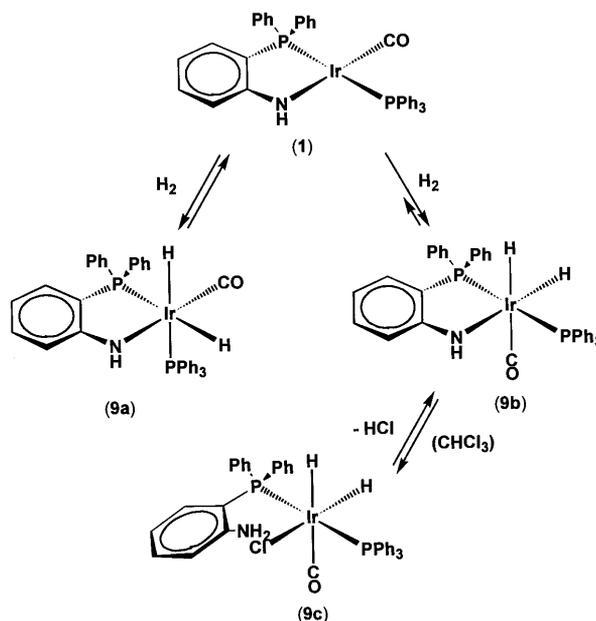


Abb. 5. Zeitabhängige ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , Hydridbereich) der Reaktion von **1** mit Wasserstoff (45 bar).

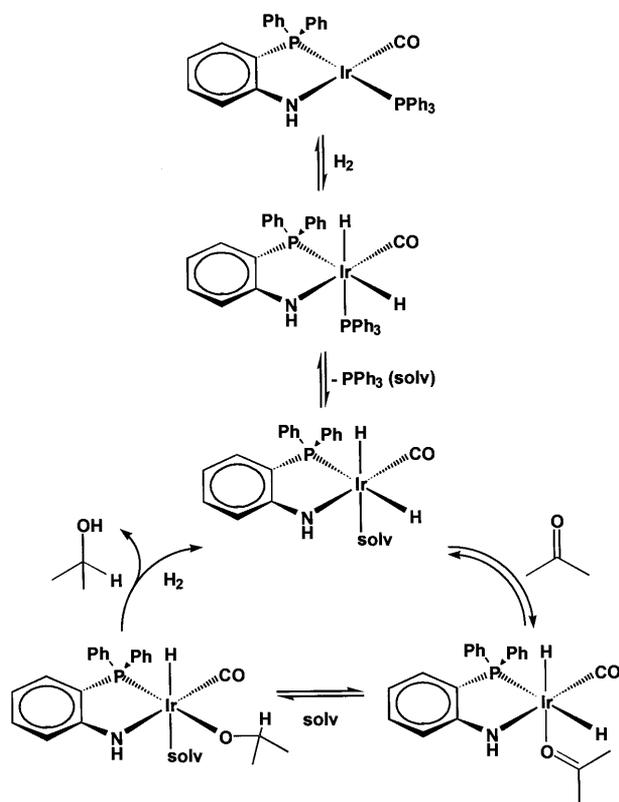
2-(Diphenylphosphanyl)phenol oder Tetrafluorbenzol-1,2-dithiol-Liganden, $[\text{IrHCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{-OH-}\kappa\text{P})]$ [**6b**] bzw. $[\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO})(\eta^1\text{-SC}_6\text{F}_4\text{SH-2-}(\text{PPh}_3)_2)]$ [10], besitzen in Lösung eine ausgesprochene Tendenz zu HCl-eliminierenden Ringschlussreaktionen unter Bildung von $[\text{IrH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{O-}\kappa\text{O,}\kappa\text{P})]$ bzw. $[\text{IrH}(\text{CO})(1,2\text{-S}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{-}(\text{PPh}_3)_2)]$. Eine analoge reversible Rechelatisierung von $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}\kappa\text{P})]$ (**9c**) würde zu dem bei Normaldruck instabilen Addukt *cis*-(*H,H*)-*trans*-(*P,P*)- $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N,}\kappa\text{P})]$ (**9b**) zurück führen (Schema 2), so dass nach Öffnen der Hochdruck-Messzelle der Iridium(I)-Komplex **1** scheinbar unverändert aus der Reaktion wieder hervorgeht.

Die ungefähr gleich lang andauernden Induktionsperioden, die sowohl für die von **1** katalysierte Reduktion von Aceton zu *iso*-Propanol als auch für die oxidative H_2 -Addition an **1** zu beobachten sind, deuten darauf hin, dass auch im Verlauf der Aceton-Hydrierung zunächst das Dihydrid **9a** in einem langsamen Reaktionsschritt gebildet wird. Ähnlich wie das primäre H_2 -Addukt des Wilkinson-Katalysators, $[\text{RhH}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ [11], besitzt auch **9a** einen durch den starken *trans*-Effekt von Hydrid potentiell labilen und damit gegen das Keton-Substrat austauschbaren PPh_3 -Liganden. Dies eröffnet einen Zugang zu dem in Schema 3

vorgeschlagenen katalytischen Zyklus, welcher dem für Dihydrid-Katalysatoren allgemein akzeptierten Weg [4b,12] folgt.



Schema 2. Interpretation der ^1H -NMR-Spektren aus Abb. 5.



Schema 3. Vorgeschlagener Katalysezyklus.

2.3. Chemoselektivität der katalytischen Hydrierung

In weiteren Versuchen, bei denen ausschließlich der Anilidokomplex **1** als Katalysator eingesetzt wurde, ließen sich Cyclohexanon und Acetylaceton mit mäßigen Ausbeuten zu Cyclohexanol bzw. Hexan-2,5-diol reduzieren (Schema 4). Hingegen gelang die Hydrierung des Ketons Campher zu Borneol nicht. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Sperrigkeit des Bicycloheptan-Gerüsts, welches eine Wechselwirkung mit der katalytisch aktiven Hydridoiridium-Spezies verhindert. Auch bei der versuchten Hydrierung von Acetonitril zu Ethylamin sowie von Nitrobenzol zu Anilin entfaltete Komplex **1** keinerlei katalytische Aktivität. In dieser Hinsicht kann das Reduktionssystem $H_2/1$ also mit einem hydridübertragenden Reagens wie etwa $NaBH_4$ verglichen werden, welches ebenfalls Ketone reduziert, $-CN$ -Funktionen oder NO_2 -Gruppen aber nicht angreift.

Neben der Reduktion gesättigter Ketone wurde noch die Chemoselektivität der Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen zu Allylalkoholen untersucht. Hierzu wurden fünf Modellssubstrate unter identischen Bedingungen (17 h, 50 bar, 293 K, Substrat/**1** = 5:1), die zur quantitativen Reduktion führten, hydriert. Die dabei beobachteten und ebenfalls in Schema 4 zusammengefassten Selektivitäten lassen keinen klaren Trend erkennen. Während Crotonaldehyd überwiegend zu

Crotylalkohol reduziert wurde, führte die Reduktion von Ethylvinylketon ausschließlich zu Pentan-3-on (Hauptprodukt) und Pentan-3-ol. 2-Cyclohexen-1-on wurde zu 2-Cyclohexen-1-ol und Cyclohexanol in etwa gleichen Anteilen hydriert, wohingegen die Reduktion von Benzylidenaceton und Benzylidenacetophenon alle drei denkbaren Hydrierprodukte als Gemische lieferte.

Abb. 6 verdeutlicht den zeitabhängigen Verlauf der relativen Konzentrationen an unumgesetztem Substrat, Crotylalkohol, *n*-Butyraldehyd und *n*-Butanol, welche bei der für 2–70 h aufrechterhaltenen Hydrierung von Crotonaldehyd (50 bar, 293 K, Substrat/**1** = 18:1) gemessen wurden. Auch diese Messreihe lässt eine Induktionsperiode von etwa 5 h deutlich erkennen. Am dann aufgebauten Katalysatorkomplex läuft die Reduktion der $>C=O$ -Funktion deutlich schneller ab als die Konkurrenzreaktion der $>C=C<$ -Hydrierung, so dass das Substrat nach Verstreichen der Induktionsperiode ganz überwiegend zu Crotylalkohol, nicht aber zu *n*-Butyraldehyd umgesetzt wird. Mit Vorliegen nennenswerter Anteile an Crotylalkohol tritt dessen weitere Reduktion zum vollständig hydrierten Produkt *n*-Butanol ein, welches in geringem Maße auch durch Absättigung der Carbonylfunktion des während des gesamten Reaktionsverlaufs in nur untergeordneter Konzentration vorliegenden *n*-Butyraldehyds gebildet wird. Unter den gewählten Bedingungen wird nach einer Reaktionszeit von etwa 40 h die maximale Ausbeute an α,β -ungesättigtem Alkohol erreicht. Eine Verlängerung der Hydrierdauer lässt den prozentualen Anteil an Crotylalkohol leicht sinken, da dieser dann langsam zu *n*-Butanol abreagiert.

3. Schlussfolgerung

Von den in dieser Arbeit auf katalytische Aktivität untersuchten Iridium- und Rhodiumkomplexen eignet sich nur das 2-(Diphenylphosphanyl)anilidoiridium(I)-Derivat $[Ir(CO)(PPh_3)(2-Ph_2PC_6H_4NH-\kappa N, \kappa P)]$ (**1**), das unter Druck Wasserstoff reversibel addiert, als (mäßig aktiver) Katalysator für die Hydrierung organischer Carbonylverbindungen. Dabei dürfte der katalytische Zyklus durch die Bildung des reversibel gebildeten H_2 -Addukts $cis-(H,H)-cis-(P,P)-[IrH_2(CO)(PPh_3)(2-Ph_2PC_6H_4NH-\kappa N, \kappa P)]$ (**9a**) eingeleitet werden. Die Chemoselektivität des Reduktionssystems $H_2/1$ ist — soweit bislang untersucht — vergleichbar mit der von $NaBH_4/H_3O^+$, da Nitrile und Nitroverbindungen nicht reduziert werden. Die Hydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde und Ketone liefert Produktverteilungen, deren Zusammensetzungen stark schwanken, führt aber bei Verwendung von Crotonaldehyd oder Benzylidenaceton als Substraten mit brauchbarer Selektivität zu den erwünschten α,β -ungesättigten Alkoholen. Die mit **1** als Katalysator erzielbaren Ausbeuten an diesen syn-

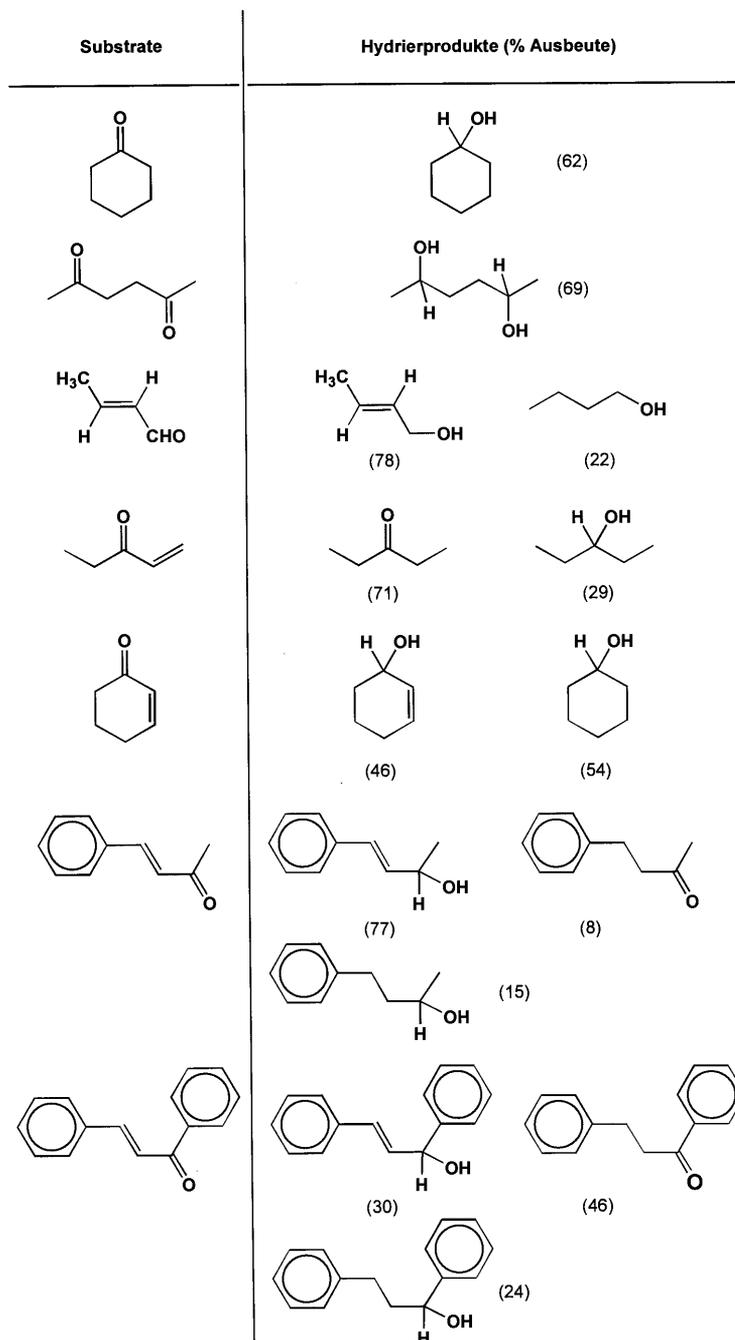
thetisch wertvollen Derivaten lassen sich über die Reaktionsdauer optimieren.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre

in getrockneten, N₂-gesättigten Lösemitteln durchgeführt. IR-Spektren: Mattson Polaris™. NMR-Spektren: Bruker DPX 300 (300.1 MHz für ¹H, 75.5 MHz für ¹³C, 121.5 MHz für ³¹P); ¹H- und ¹³C-Verschiebungen relativ zu einem internen TMS-Standard; Referenzierung der ³¹P-NMR-Spektren gegen H₃PO₄ extern (Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen). Röntgenstrukturanalysen: Vierkreisdiffraktometer Nonius MACH 3.



Schema 4. Substrate und Produkte verschiedener von **1** katalysierter Hydrierreaktionen; CDCl₃, T = 293 K, Substrat/**1** = 5:1, p(H₂) = 50 bar, t = 17 h.

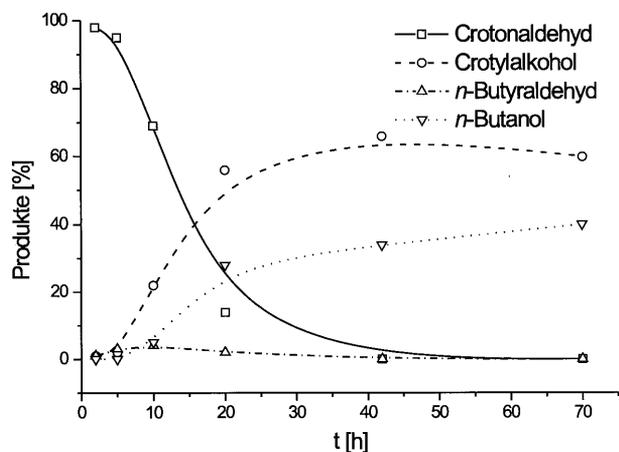


Abb. 6. Ausbeute/Zeit-Diagramm der von **1** katalysierten Hydrierung von Crotonaldehyd; CDCl_3 , $T = 293 \text{ K}$, Crotonaldehyd/**1** = 18:1, $p(\text{H}_2) = 50 \text{ bar}$.

4.2. Synthese der Komplexe **5**, **6** und **8**

4.2.1. $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH-}\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**5**)

Eine Lösung von 310 mg (1.12 mmol) $2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ [13] in 20 ml THF wurde bei -70°C mit der äquivalenten Menge an *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt, 30 min in der Kälte gerührt und anschließend bei Raumtemperatur zu einer Suspension von 960 mg (1.04 mmol) $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ [14] in 30 ml THF pipettiert. Nach 24 h Rühren wurde auf 10 ml eingeeengt und mit 50 ml Methanol versetzt, wobei sich das Produkt als brauner Niederschlag absetzte, der mit Methanol gewaschen wurde. Ausb.: 808 mg (86%). Anal. Gef.: C, 71.73; H, 4.99; N, 1.55. $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{NP}_3\text{Rh}$ (903.73) ber.: C, 71.76; H, 5.02; N, 1.55%. IR (KBr): $\nu = 3320$ (NH) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 3.32$ (dd, $J = 10.1, 4.5 \text{ Hz}$, 1 H, NH), 5.63 (dd, $J = 8.0, 4.6 \text{ Hz}$, 1 H, C_6H_4), 5.72 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 1 H, C_6H_4), 6.4 (m, 2 H, C_6H_4), 6.8 (m, 6 H, C_6H_5), 7.1 (m, 12 H, C_6H_5), 7.2 (m, 11 H, C_6H_5), 7.4 (m, 10 H, C_6H_5), 7.7 (m, 1 H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): $\delta = 39.3$ (ABMX-ddd, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 151.1$, $\text{trans-}^2J(\text{P}_A,\text{P}_M) = 304.0$, $\text{cis-}^2J(\text{P}_B,\text{P}_M) = 42.3 \text{ Hz}$, PPh_3 trans-PPH_2), 48.5 (ABMX-ddd, $^1J(\text{Ph},\text{P}) = 153.3$, $\text{cis-}^2J(\text{P}_A,\text{P}_B) = 39.1 \text{ Hz}$, PPh_3 cis-PPH_2), 48.6 (ABMX-ddd, $^1J(\text{Rh},\text{P}) = 151.1 \text{ Hz}$, PPH_2).

4.2.2. $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}\{C(\text{O})\text{camph-(1S)}\}-\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**6**)

(a) Zu einer Lösung von 400 mg (1.44 mmol) $2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ in 15 ml Diethylether wurden 600 μL (7.4 mmol) Pyridin und 312 mg (1.44 mmol) (1*S*)-(–)-Camphansäurechlorid (Aldrich) gegeben. Der dabei ausfallende Niederschlag von Pyridiniumchlorid wurde nach 30 min Rühren abgesaugt und mit $2 \times 5 \text{ ml}$ Diethylether gewaschen. Das nach Eindampfen der vereinigten Filtrate verbleibende farblose Öl wurde mit

n-Pentan digeriert, wobei das Produkt — *N*-[(1*S*)-Camphanoyl]-2-(diphenylphosphanyl)anilin, $2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{NH}\{C(\text{O})\text{camph-(1S)}\}$ — als weißer Feststoff ausfiel. Ausb. (nach Waschen mit *n*-Pentan): 580 mg (88%). Anal. Gef.: C, 73.99; H, 6.26; N, 2.75. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$ (457.51) ber.: C, 73.51; H, 6.17; N, 3.06%. IR (KBr): $\nu = 1691$ ($\text{C}=\text{O}_{\text{Amid}}$), 1798 ($\text{C}=\text{O}_{\text{Lacton}}$), 3341 (NH) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.63, 1.05, 1.09$ (je s, je 3 H, je CH_3), 1.8 (m, 3 H, CH_2), 2.48 (ddd, $J = 12.8, 10.4, 3.6 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2), 6.89 (ddd, $J = 7.6, 4.4, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, C_6H_4), 7.10 (dt, $J = 7.6, 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, C_6H_4), 7.4 (m, 11 H, C_6H_4 und C_6H_5), 8.14 (ddd, $J = 8.2, 4.5, 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, C_6H_4), 8.89 (d (br), $J = 6.4 \text{ Hz}$, 1 H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ohne Aryl-C): $\delta = 9.7, 16.0, 16.6$ (je s, je CH_3), 29.0, 30.3 (je s, je CH_2), 54.0, 55.3, 92.3 (je s, je C_{quart}), 139.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 18.6 \text{ Hz}$, PCCN), 165.3 (s, $\text{C}(\text{O})\text{O}$), 177.4 (s, $\text{C}(\text{O})\text{NH}$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -18.4$ (s).

(b) Eine Lösung von 250 mg (0.55 mmol) des nach (a) dargestellten *P,N*-Liganden in 15 ml THF wurde mit 13 mg (0.55 mmol) Natriumhydrid bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Entwicklung von Wasserstoff mehr zu beobachten war. Danach wurde filtriert und das Filtrat zu einer Lösung von 426 mg (0.55 mmol) $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [15] in 15 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren wurde über Celite filtriert und das nach Abkondensieren des Lösemittels verbleibende orangegelbe Öl in 10 ml Diethylether aufgenommen. Nach erneuter Filtration wurde mit 30 ml *n*-Pentan versetzt, wobei der Komplex als gelber mikrokristalliner Niederschlag ausfiel, der mit *n*-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb.: 230 mg (45%). Anal. Gef.: C, 60.25; H, 4.33; N, 1.28. $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{IrNO}_4\text{P}_2$ (939.02) ber.: C, 60.12; H, 4.51; N, 1.49%. IR (KBr): $\nu = 1778$ ($\text{C}=\text{O}$), 1959 ($\text{C}\equiv\text{O}$) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.50, 0.67, 0.84$ (je s, je 3 H, je CH_3), 1.0 (m, 1 H, CH_2), 1.6 (m, 3 H, CH_2), 6.9 (m, 2 H, C_6H_4), 7.3 (m, 17 H, C_6H_4 und C_6H_5), 7.6 (m, 10 H, C_6H_5). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.8$ (d, $\text{trans-}^2J(\text{P},\text{P}) = 336.9 \text{ Hz}$, PPh_3), 32.9 (d, PPH_2); wechselseitige Zuordnung zu PPh_3 und PPH_2 unsicher.

4.2.3. $[\text{IrH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(2\text{-Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{N}\{C(\text{O})\text{camph-(1S)}\}-\kappa\text{N},\kappa\text{P})]$ (**8**)

Eine Lösung von 47 mg (0.05 mmol) **6** in 1 ml CDCl_3 wurde unter einem Wasserstoffdruck von 50 bar 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Komplex wurde nach Transferieren der Lösung in eine IR-Küvette bzw. in ein NMR-Röhrchen sofort spektroskopisch charakterisiert. IR (CDCl_3): $\nu = 1771$ ($\text{C}=\text{O}$), 2013 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 2089 (IrH trans CO), 2244 (IrH trans N) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -18.34$ (dt, $\text{cis-}^2J(\text{P},\text{H}) = 13.8$, $\text{cis-}^2J(\text{H},\text{H}) = 4.5 \text{ Hz}$, 1 H, IrH trans N), -8.14 (dt, $\text{cis-}^2J(\text{P},\text{H}) = 19.2 \text{ Hz}$, 1 H, IrH trans CO), 0.12, 0.89, 1.00 (je s, je 3 H, je CH_3), 1.3, 1.5, 1.7, 1.9 (je m, je 1 H, je CH_2), 6.9 (m, 2 H, C_6H_4), 7.4

(m, 17 H, C₆H₄ und C₆H₅), 7.7 (m, 10 H, C₆H₄). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 13.6 (AB-d, *trans*-²J(P,P) = 318.1 Hz), 14.2 (AB-d); wechselseitige Zuordnung zu PPh₃ oder -PPh₂ nicht möglich.

4.3. Katalytische Hydrierungen

Bei den Einzelversuchen wurden etwa 10 mg des Katalysators **1** in einer mit einem Septum verschließbaren Glasampulle in ca. 1 ml CDCl₃ gelöst. Nach Zugabe des Substrats (fünffacher Überschuss) wurden im Autoklaven 50 bar H₂ aufgespresst. Die Reaktionszeit betrug jeweils 17 h. Bei den zeit- und druckabhängigen Versuchsreihen wurden Substrat und Katalysator exakt eingewogen und in einem definierten Volumen des deuterierten Lösemittels gelöst. Um das Verhältnis Substrat/Katalysator innerhalb einer Messreihe konstant zu halten, wurden die benötigten Reaktionsmischungen als Stammlösungen hergestellt, von denen für jedes Katalyseexperiment ein Aliquot von 1.0 ml verwendet wurde. Bei den bei Umgebungstemperatur (ca. 293 K) durchgeführten Versuchsreihen 2 und 3 wurde die Reaktionszeit bei konstantem Druck (50 bar), bei Messreihe 1 der H₂-Druck bei konstanter Reaktionsdauer (17 h) variiert. Die Zusammensetzungen der erhaltenen Produkte wurden nach Entspannen des Autoklaven sofort ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Ergebnisse der Einzelversuche in Schema 4. Versuchsreihe 1: Aceton (1.31 mmol), **1** (0.046 mmol), CDCl₃ (5.0 ml); H₂-Drücke (% Aceton, % *iso*-Propanol): 12.5 (87.2, 12.8), 20 (71.1, 28.9), 35 (45.0, 55.0), 50 (25.4, 74.6), 75 (17.6, 82.4) bar; (Abb. 3). Versuchsreihe 2: Aceton (2.18 mmol), **1** (0.099 mmol), CDCl₃ (7.5 ml); Reaktionszeiten (% Aceton, % *iso*-Propanol): 2 (100, 0), 5 (98.0, 2.0), 8 (94.6, 5.4), 12 (82.2, 17.8), 15 (47.0, 53.0), 20 (15.6, 84.4) 50 (8.9, 91.1) h; (Abb. 4). Versuchsreihe 3: Crotonaldehyd (1.69 mmol), **1** (0.092 mmol), CDCl₃ (7.5 ml); Reaktionszeiten (% Crotonaldehyd, % Crotylalkohol, % *n*-Butyraldehyd, % *n*-Butanol): 2 (98, 1, 1, 0), 5 (95, 2, 3, 0), 10 (69, 22, 4, 5), 20 (14, 56, 2, 28), 42 (0, 66, 0, 34), 70 (0, 60, 0, 40) h; (Abb. 6).

4.4. Strukturanalytische Arbeiten

Züchtung der Einkristalle aus Toluol/*n*-Pentan. Kristallographische Messungen und Sammlung der Reflexintensitäten bei 20 ± 2°C unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å). Absorptionskorrektur (**1**: DIFABS [16]; **5**: ψ-scans [17]), Lösung (SIR-97 [18]), Verfeinerung (SHELXL-97 [19]) und Darstellung (ORTEP-3 [20]) der Strukturen mit Hilfe der in das WINGX-PAKET [21] implementierten Programme. **1**: M_r = 758.76 (C₃₇H₃₀IrNOP₂); Kristallgröße ca. 0.25 × 0.10 × 0.05 mm; monoklin P2₁/n; a = 9.013(2), b = 26.980(2), c = 15.412(1) Å, β = 93.66(1)°, V = 3740.1(9)

Å³; Z = 4, D_{calc} = 1.348 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 3.681 mm⁻¹. ω-Abtastung (4.0 ≤ 2θ ≤ 50.0°; -10 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 32, 0 ≤ l ≤ 18); 6573 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.0463). Gütefaktoren: wR₂ = 0.2003 für alle Daten, R₁ = 0.0645 für 3615 Reflexe mit |I| > 2σ(I) (379 Parameter). **5**: M_r = 903.73 (C₅₄H₄₅NP₃Rh); Kristallgröße ca. 0.45 × 0.40 × 0.23 mm; orthorhombisch Pbc_a; a = 14.894(2), b = 18.043(3), c = 33.954(8) Å, V = 9125(3) Å³; Z = 8, D_{calc} = 1.316 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 0.516 mm⁻¹. ω-Abtastung (5.1 ≤ 2θ ≤ 60.1°; 0 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 47); 13251 unabhängige Reflexe. Gütefaktoren: wR₂ = 0.0977 für alle Daten, R₁ = 0.0382 für 5480 Reflexe mit |I| > 2σ(I) (532 Parameter).

5. Supplementäres Material

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind unter den Hinterlegungsnummern CCDC 142039 (**1**) und CCDC 142038 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre archiviert und können von dort angefordert werden über: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk oder <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Anerkennung

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Firma Degussa Hanau danken wir für großzügige Spenden an Edelmetallchemikalien.

Literatur

- [1] L. Dahlenburg, K. Herbst, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1999) 3935.
- [2] (a) A.P. Davis, Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl), vol. E 21 d, in: G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann (Eds.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995, pp. 3988. (b) M.M. Midland, L.A. Morell, *ibid.*, pp. 4049.
- [3] Aktuelle Übersichten: (a) H. Brunner, Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl), vol. E 21 d, G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann (Eds.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1995, pp. 3945. (b) R. Noyori, S. Hashiguchi, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 97. (c) V. Fehring, R. Selke, Angew. Chem. 110 (1998) 1927; Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 1827.
- [4] (a) M.J. Burk, T.G.P. Harper, C.S. Kalberg, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 4423. (b) Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, Angew. Chem. 110 (1998) 1203; Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 1100. (c) A. Marinetti, J.P. Genêt, S. Jus, D. Blanc, V. Ratovelomanana-Vidal, Chem. Eur. J. 5 (1999) 1160.
- [5] Repräsentative Beispiele: (a) C. Bianchini, E. Farnetti, M. Graziani, G. Nardin, A. Vacca, F. Zanobini, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 9190. (b) C. Bianchini, E. Farnetti, L. Glendenning, M. Graziani, G. Nardin, M. Peruzzini, E. Rocchini, F. Zanobini,

- Organometallics 14 (1995) 1489. (c) X. Zhang, T. Taketomi, T. Yoshizumi, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, K. Mashima, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 3318. (d) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2675. (e) H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A.F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* 110 (1998) 1792; *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 1703. (f) T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Doucet, T. Pham, M. Kozawa, K. Murata, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13529. (g) Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* 18 (1999) 2291.
- [6] (a) L. Dahlenburg, K. Herbst, *Chem. Ber./Recueil* 130 (1997) 1693. (b) L. Dahlenburg, K. Herbst, M. Kühnlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 250 und dort zitierte Literatur.
- [7] M.J. Bennett, P.B. Donaldson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 655.
- [8] M.J. Burk, M.P. McGrath, R. Wheeler, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5034.
- [9] A. Zahl, A. Neubrand, S. Aygen, R. van Eldik, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 882.
- [10] M.H.B. Stiddard, R.E. Townsend, *J. Chem. Soc. Sect. A* (1970) 2719.
- [11] (a) P. Meakin, J.P. Jesson, C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3240. (b) C.A. Tolman, P.Z. Meakin, D.L. Lindner, J.P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2762.
- [12] J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, p. 529.
- [13] M.K. Cooper, J.M. Downes, P.A. Duckworth, E.R.T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* 45 (1992) 595.
- [14] J.A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* 10 (1967) 67.
- [15] J.P. Collman, C.T. Sears, Jr., M. Kubota, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 92.
- [16] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [17] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* 24 (1968) 351.
- [18] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, SIR-97. A Package for Crystal Structure Solution by Direct Methods and Refinement, Bari, Perugia, Roma, 1997.
- [19] G.M. Sheldrick, SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data (Release 97-2), Universität Göttingen, Germany, 1993.
- [20] L.J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows (Version 1.06), University of Glasgow, 1997; *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [21] L.J. Farrugia, WINGX (Version 1.62) An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data, University of Glasgow, 1999; *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837.