

## Rhodium-Katalysatoren für die enantioselektive Hydrosilylierung – ein neues Konzept zur Entwicklung asymmetrischer Katalysatoren

Von Henri Brunner\*

*Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet*

Nach einem Überblick über die asymmetrische Hydrierung prochiraler Olefine mit Übergangsmetall/Phosphan-Katalysatoren wird das Problem der Chiralitätsübertragung von den optisch aktiven Liganden des Katalysators auf das Substrat diskutiert. Es wird ein neues Konzept für diese Chiralitätsübertragung vorgestellt; die Konformationsanalyse von Modellverbindungen sowie die Entwicklung von Katalysatoren für die enantioselektive Hydrosilylierung demonstrieren die Nützlichkeit dieses Konzepts.

*Für jede Reaktion, bei der ein neues Asymmetriezentrum aufgebaut wird, gibt es einen Übergangsmetall-Katalysator, der, in geringer Menge zugesetzt, stereospezifisch zu einem Enantiomer führt. Man muß ihn nur finden.*

### 1. Einleitende Bemerkungen

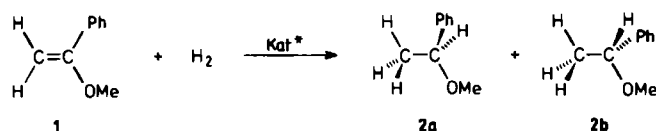
Enzyme katalysieren die Synthese optisch aktiver Verbindungen aus prochiralen Vorstufen. Die Reaktionen sind in der Regel stereospezifisch. Da ein Enzymmolekül sein Substrat pro Minute 10000- bis 1000000mal umsetzt<sup>[1]</sup>, vervielfältigt sich gewissermaßen in jeder Minute die in ihm als optische Aktivität enthaltene Information um diesen Faktor. Enzymreaktionen sind damit Musterbeispiele für die „asymmetrische Katalyse“, bei der mit einer geringen Menge „optisch aktiver Information“ große Mengen optisch aktiver Produkte gebildet werden. Die Enzymreaktionen sind jedoch häufig auf die natürlichen Substrate beschränkt. Sowohl die Reaktivität als auch die Stereoselektivität fallen bei Substratvariation meist rasch ab.

[\*] Prof. Dr. H. Brunner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Daher stellen sich die folgenden Fragen: Wie gut sind synthetische Katalysatoren in der asymmetrischen Katalyse? Können sie einen Beitrag leisten zum steigenden Bedarf an enantiomerenreinen optisch aktiven Pharmaka, Nahrungsmitteln, Futtermitteln, Schädlingsbekämpfungsmitteln, organischen Feinchemikalien usw.?

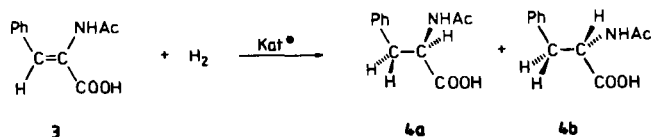
### 2. Enantioselektive Katalyse mit Übergangsmetall/Phosphan-Komplexen

1968 entdeckten unabhängig voneinander Horner et al.<sup>[2]</sup> und Knowles et al.<sup>[3]</sup>, daß sich prochirale Olefine mit Rhodium-Komplexen vom Typ des Wilkinson-Katalysators<sup>[4]</sup> mit optisch aktiven Phosphan-Liganden enantioselektiv hydrieren lassen. In Schema 1 ist dies an einer der ersten asymmetrischen Hydrierungen, der Umwandlung von  $\alpha$ -Methoxystyrol 1 in  $\alpha$ -Methoxyethylbenzol 2a,b gezeigt.



Schema 1.

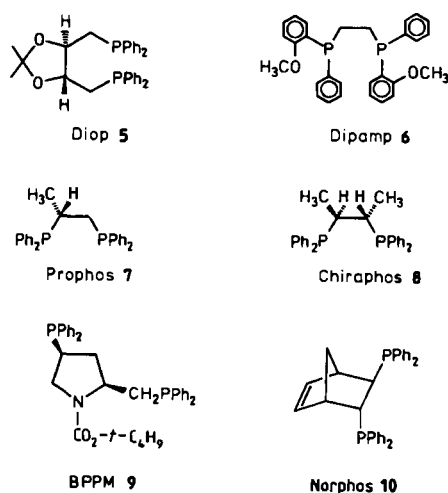
Mit dem Katalysator  $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadien})\text{Cl}]_2/(\text{S})\text{-}(+)\text{-PMePrPh}^{[2]}$  ergab sich eine optische Ausbeute von 4% *ee* des (*R*)-Produkts **2b**. Die außerordentlich milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, Wasserstoff von Atmosphärendruck) und die Möglichkeit, Dehydroamino-säuren zu Aminosäuren zu hydrieren<sup>[5]</sup>, verschafften diesem Arbeitsgebiet bald weltweite Aufmerksamkeit. Obwohl bei speziellen Substraten auch mit einzähnigen optisch aktiven Phosphanen hohe optische Induktionen erzielt wurden<sup>[6–8]</sup>, brachte erst der Übergang zu chelatbildenden Phosphanen entscheidende Verbesserungen der optischen Ausbeuten.



Schema 2.

Die Synthese von *N*-Acetylphenylalanin **4a, b** aus (*Z*)- $\alpha$ -(*N*-Acetamido)cinnamsäure **3** nach Schema 2 ist dafür ein Beispiel. Mit dem sich in situ aus dem Präkatalysator  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ) und dem Cokatalysator Diop **5** (Schema 3) bildenden Katalysator erreicht man eine optische Ausbeute von 81% *ee*. Verwendet man das sich von der natürlichen Weinsäure ableitende (–)-Diop, so erhält man *N*-Acetylphenylalanin mit einem (*R*):(*S*)-Verhältnis von 90.5:9.5<sup>[9]</sup>. Diese Untersuchungen gipfelten vor einigen Jahren in der Entwicklung eines industriellen Prozesses zur Herstellung von L-Dopa, einem Arzneimittel gegen die Schüttellähmung<sup>[10–16]</sup>. In der Folgezeit wurden Hunderte optisch aktiver Phosphane und prochiraler Substrate getestet, und zwar nicht nur in der enantioselektiven Hydrierung, sondern auch in der Übergangsmetall-katalysierten enantioselektiven Hydrosilylierung, Hydroformylierung und ähnlichen Reaktionen<sup>[17–38]</sup>.

Aus der großen Zahl der bisher verwendeten optisch aktiven chelatbildenden Phosphane seien in Schema 3 die sechs Verbindungen **5–10** herausgegriffen, die sich bei einer Vielzahl von Katalysen bewährt haben.



Schema 3.

Das Weinsäure-Derivat Diop **5**<sup>[5]</sup> ist das bekannteste und am häufigsten verwendete chelatbildende Phosphan. Dipamp **6**<sup>[10–16]</sup> ist der im Monsanto-Aminosäureprozeß zur Synthese von L-Dopa technisch eingesetzte Ligand. Die Asymmetriezentren von Prophos **7**<sup>[39]</sup> und Chiraphos **8**<sup>[40,41]</sup> entstammen der Milchsäure bzw. der Weinsäure. BPPM **9**<sup>[42]</sup> ist ein Derivat der Aminosäure Prolin, und Norphos **10**<sup>[43,44]</sup> enthält ein Norbornengerüst. Diop **5** und BPPM **9** bilden siebengliedrige, die übrigen vier Liganden fünfgliedrige Chelatringe mit Metallatomen. Da die IUPAC-Namen der Liganden **5–10** Zeilen füllen, haben sich die in Schema 3 angegebenen Kurzbezeichnungen eingebürgert.

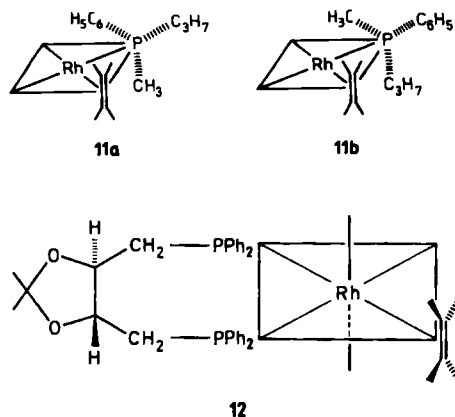
Dipamp ist in zweifacher Hinsicht eine Ausnahme, sowohl in bezug auf die anderen fünf Verbindungen in Schema 3 als auch auf die große Zahl der übrigen bisher getesteten Verbindungen. Zum einen sind in Dipamp die P-Atome selbst die Chiralitätszentren, während bei den meisten Verbindungen die Chiralitätszentren zwischen den beiden P-Atomen liegen. Zum anderen sind zwar auch in Dipamp die P-Atome zweifach arylsubstituiert, aber nur einer der Substituenten ist ein Phenylrest, der andere ist ein *o*-Methoxyphenylrest. Die meisten verwendeten Phosphane sind an den P-Atomen zweifach phenylsubstituiert. Trotz dieser strukturellen Besonderheiten unterscheiden sich die mit Dipamp als Cokatalysator erreichbaren optischen Induktionen nicht wesentlich von denen, die mit anderen Bis(diphenylphosphan)-Liganden erhalten werden<sup>[17–22]</sup>.

### 3. Erhöhung der Stereoselektivität durch Beschränkung der konformativen Vielfalt

Mit der experimentellen Bearbeitung konnte die Entwicklung von Modellen nicht Schritt halten, so daß die asymmetrische Katalyse auch heute noch weitgehend auf Empirie beruht. Die Fortschritte wurden bisher mehr durch zufällige Entdeckungen als durch systematische Planungen bestimmt. Trotzdem lassen sich heute einige Leitlinien erkennen, die optisch aktive Phosphane erfüllen müssen, die als Liganden für Katalysatoren dienen sollen. Einige der Faktoren, die hohe optische Ausbeuten begünstigen, seien im folgenden aufgezählt:

- Verwendung zweizähniger Liganden;
- Bildung fünfgliedriger Chelate;
- Einführung zusätzlicher Starrheit;
- Arylsubstitution an den P-Atomen der Chelatliganden.

Gemeinsames Merkmal der Faktoren a)–c) ist die Beschränkung der dem Rh/Ligand-System zur Verfügung stehenden konformativen Vielfalt. Faktor a) wirkt sich in dieser Richtung besonders stark aus. In Komplexen mit einzähnigen Phosphanen ist jedes Rotamer bezüglich der M–P-Bindung, zum Beispiel **11a** und **11b** (Schema 4), ein eigener Katalysator mit einer bestimmten *R*:*S*-Selektivität. Da Stereoselektivitäten auch bei kleinen Strukturvariationen des Katalysators extrem schwanken können<sup>[9,24,45]</sup>, ist eine sich aus verschiedenen Teilerselektivitäten zusammensetzende Gesamtselektivität in der Regel gering. In Komplexen mit Chelatliganden ist hingegen die freie Drehbar-



Schema 4.

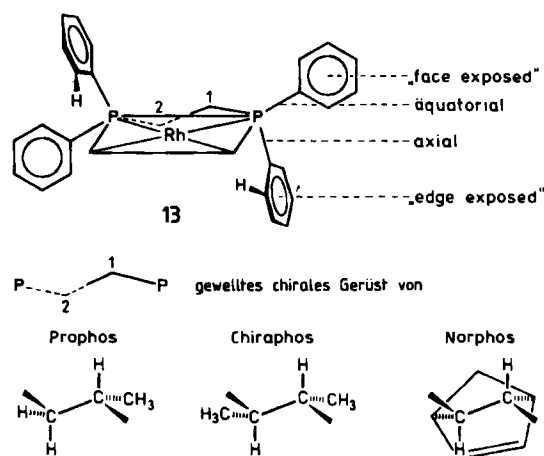
keit um die M–P-Bindung durch die Ringbildung aufgehoben, z. B. in **12** (Schema 4). Dieser Unterschied kommt z. B. darin zum Ausdruck, daß ein Katalysator mit dem Chelatligand Diop **5** bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Ethylstyrol zu 2-Phenylbutan mit 24.5% *ee*<sup>[46,47]</sup> eine wesentlich höhere optische Ausbeute ergibt als einer mit dem einzähnigen Liganden PMePrPh (7% *ee*)<sup>[2]</sup>.

Punkt b) läßt sich durch einen Vergleich der Komplexe mit Diop **5** einerseits mit denen mit Prophos **7**, Chiraphos **8** und Norphos **10** andererseits belegen. Für den sieben-gliedrige Ringe bildenden Chelatliganden Diop **5** sind in Komplexen wie **12** (Schema 4) durch Röntgen-Strukturanalysen verschiedene Ringkonformationen nachgewiesen worden<sup>[48–52]</sup>, die in Lösung rasch ineinander übergehen können. Die Chelatliganden Prophos **7**, Chiraphos **8** und Norphos **10** bilden dagegen mit Metallatomen gewellte fünf-gliedrige Chelatringe eines einzigen Typs (**13**, Schema 5). Durch die bevorzugte Äquatorialstellung der Methylgruppen in Prophos **7** und Chiraphos **8**<sup>[40]</sup> oder durch das starre Norbornengerüst in Norphos **10**<sup>[53]</sup> wird dem gewellten Fünfring eine  $\delta$ - oder  $\lambda$ -Konformation aufgezwungen. Wie in Schema 5, unten, gezeigt, führt die (*S*)-Konfiguration an den Asymmetriezentren in (2*S*)-Prophos, (2*S*,3*S*)-Chiraphos und (2*S*,3*S*)-Norphos zur  $\delta$ -Konformation für den fünf-gliedrigen Chelatring.

Die  $\delta/\lambda$ -Konformation des RhPC1C2P-Fünfrings (Schema 5) ist dabei wie im entsprechenden Strukturelement MNCCN in den zahlreichen Ethylendiamin-Komplexen definiert<sup>[54]</sup>. Die PP-Verbindungsline (bzw. die NN-Verbindungsline in den en-Komplexen) und die C1C2-Bindung bilden ein Paar windschiefer Geraden. Zwei windschiefe Geraden bestimmen eine Helix, wenn man eine als Achse der Helix und die andere als Tangente an die Helix auffaßt. Betrachtet man in **13** (Schema 5) zum Beispiel die PP-Verbindungsline als Achse und die C1C2-Bindung als Tangente einer Helix, so beschreibt man eine Bewegung im Uhrzeigersinn, wenn man dieser Helix (oder Tangente) vom Beobachter weg folgt. Die Chiralität des gewellten RhPC1C2P-Fünfrings in **13** erhält daher das Konformationssymbol  $\delta$ . Entsprechend hätte der spiegelbildliche Chelatring  $\lambda$ -Konformation.

Diese  $\lambda$ -Konformation des Fünfrings würde beim Umklappen entstehen, bei dem C-1 des Chelattrings in **13** nach unten, C-2 nach oben käme. An den Asymmetriezentren in (2*S*)-Prophos und (2*S*,3*S*)-Chiraphos stünden dann die H-Atome äquatorial und die Methylgruppen axial. Aus der

Ethylendiamin-Chemie ist bekannt<sup>[54–58]</sup>, daß axiale Methylgruppen starke sterische Wechselwirkungen mit anderen Liganden verursachen. Die  $\lambda$ -Konformation im (2*S*)-Prophos-Komplex dürfte daher um etwa 2 kcal/mol gegenüber der  $\delta$ -Konformation benachteiligt sein, so daß nur wenige Prozent im Gleichgewicht vorhanden sind. Für Komplexe mit (2*S*,3*S*)-Chiraphos, das zwei (*S*)-konfigurierte Kohlenstoffatome enthält, verstärkt sich diese Tendenz noch, so daß der Anteil der  $\lambda$ -Konformation verschwindend sein dürfte. Bei (2*S*,3*S*)-Norphos ist eine Beteiligung der  $\lambda$ -Konformation gänzlich ausgeschlossen, da die Bindungen zu den Brückenkopf-Atomen des Norbornengerüsts die axialen Positionen überhaupt nicht erreichen können. Diese Einheitlichkeit der Chelatringkonformation bei fünf-gliedrigen Ringen im Vergleich zu sieben-gliedrigen Ringen äußert sich in den hohen optischen Induktionen von 90, 99 bzw. 98% *ee* für Prophos **7**, Chiraphos **8** bzw. Norphos **10** gegenüber 81% *ee* für Diop **5** in der Modellreaktion von Schema 2<sup>[9,39,40,44]</sup>.



Schema 5. Äquatorial- und Axialstellung der „face exposed“ und „edge exposed“ angeordneten Phenylreste an den gewellten Chelatringen der Rh-Komplexe mit den Liganden (2*S*)-Prophos **7**, (2*S*,3*S*)-Chiraphos **8** und (2*S*,3*S*)-Norphos **10**.

Auch die Versteifung des Siebenrings in Diop **5** (Schema 3) durch Ketalisierung wirkt sich günstig auf die optische Induktion aus<sup>[9]</sup>. Der beweglichere Chelatligand mit zwei OH-Gruppen anstelle des Ketalrings in **5** ergibt wesentlich weniger selektive Katalysatoren als Diop selbst. Verringerung der konformativen Vielfalt nach a)–c) und Erhöhung der optischen Ausbeute lassen sich also miteinander korrelieren.

#### 4. Konformation der Rhodium/Bisphosphan-Chelatringe

Die selektivitätserhöhende Wirkung der Arylsubstitution an den P-Atomen – Faktor d) in Abschnitt 3 – hat dagegen andere Ursachen, die mit dem Abstand zwischen dem induzierenden Chiralitätszentrum und dem prochiralen Substrat zusammenhängen. In **12** (Schema 4) erkennt man, daß die chiralen Zentren des Diop-Liganden – die ehemaligen Weinsäure-C-Atome – von den  $sp^2$ -Zentren des Substrats, die die neuen Asymmetriezentren werden, vier Bindungen und damit etwa 6 Å entfernt sind. In den bei der Chelatisierung Fünfringe bildenden Phosphanen ist zwar

die Distanz zwischen den induzierenden Chiralitätszentren und der Stelle, wo die Chiralität benötigt wird, eine Bindung kürzer, der Abstand ist aber immer noch so groß, daß man sich fragen muß, wie die zu chiralen  $sp^3$ -Zentren werdenden prochiralen  $sp^2$ -Zentren im koordinierten Substrat den chiralen Einfluß überhaupt „spüren“.

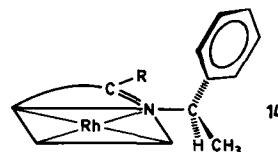
Sicherlich wird die chirale Information im Katalysator-komplex auch durch die umgebende Solvathülle weitergeleitet. Die eigentlichen Überträger scheinen jedoch die beiden Phenylringe an den P-Atomen zu sein. Nach einer Idee von Knowles et al.<sup>[50]</sup>, inzwischen vielfach durch Röntgen-Strukturanalysen bestätigt<sup>[17, 26, 59, 60]</sup>, muß man sich das für die Phosphane, die bei der Chelatisierung Fünfringe bilden (Prophos 7, Chiraphos 8 und Norphos 10), wie in 13 (Schema 5) ausgeführt vorstellen. C-1 des Chelatrings befindet sich etwas oberhalb des Rh-Quadrats und C-2 etwas unterhalb dieser Ebene. Wäre der Fünfring RhPC1C2P eben, so wären die Winkel aller vier P–C(Phenyl)-Bindungen mit der Rh-Ebene gleich, und eine Differenzierung in axiale und äquatoriale Phenylringe wäre nicht gegeben. Da die Bindung vom rechten P-Atom zu C-1 des Chelatrings jedoch nach oben orientiert ist, erhält der an diesem P-Atom gebundene obere Phenylrest äquatoriale und der untere Phenylrest axiale Stellung (siehe 13). Auch die beiden Phenylringe am P-Atom links sind entsprechend äquatorial und axial angeordnet. Diese äquatorial/axial-Stellung der Phenylringe ist eine Konsequenz der Wellung des Chelatrings. Dazu kommt noch ein zweiter Effekt, ebenfalls in 13 angedeutet. Die beiden Phenylringe sind fast senkrecht zueinander angeordnet. Die beiden Anordnungen werden als „face exposed“ und „edge exposed“ unterschieden.

## 5. Chiralitätsübertragung vom optisch aktiven Liganden auf das Substrat

Die Anordnung der beiden Phenylringe am P-Atom (axial/äquatorial und „face/edge exposed“) bedingt eine Chiralität, die durch die Wellung der Chelatringe und damit letztlich durch die Konfiguration der Asymmetriezentren im Chelatliganden bestimmt wird. Die chirale Information wird damit von den Asymmetriezentren im Chelatgerüst durch die  $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen auf die katalytisch aktiven Koordinationsstellen am Metallatom übertragen. Ein Substrat an der Koordinationsstelle vorne rechts am Rh-Quadrat in 13 tritt mit dem „face-exposed“-Phenylring über der Rh-Ebene kaum in sterische Wechselwirkung; mit dem „edge-exposed“-Phenylring unter der Rh-Ebene ist jedoch, insbesondere mit dem *ortho*-Wasserstoffatom, starke sterische Hinderung zu erwarten. Auch bei den seltenen Chelatliganden, in denen die asymmetrischen P-Atome die induzierenden Chiralitätszentren sind, dürfte die Chiralitätsübertragung auf das Substrat in ähnlicher Weise vor sich gehen; dies gilt z. B. für Dipamp 6 (Schema 3), in dessen Komplexen der *o*-Methoxyphenylrest stets in „face-exposed“-Stellung die äquatoriale Position einnimmt<sup>[26, 50]</sup>.

Die Übertragung der Chiralität durch die beiden „Phenylöhren“ an den P-Atomen ist zwar in vielen Katalysen außerordentlich wirkungsvoll, aus folgendem Grund aber nicht die optimale Lösung für die asymmetrische Katalyse: In den „Chelatphosphanen“ von Schema 3 und in der gro-

ßen Mehrzahl der bisher verwendeten optisch aktiven Liganden sind unterschiedliche Chiralitätszentren vorhanden, so zum Beispiel in Diop 5 die Weinsäurechiralität, in BPPM 9 die Prolinchiralität usw. Für all diese spezifischen Fälle wird jedoch der gleiche Übertragungsmechanismus benützt. Der Überträger  $P(C_6H_5)_2$  kann dabei auf die spezifische chirale Information nur so reagieren, daß sich seine Phenylringe mehr oder weniger axial/äquatorial sowie „face/edge exposed“ einstellen. Das prochirale Substrat „sieht“ demzufolge nicht die ursprüngliche Weinsäurechiralität, Prolinchiralität usw., sondern nur die beiden „Phenylöhren“ des Überträgers, deren Einstellung sich für die verschiedenen Fälle nicht wesentlich voneinander unterscheidet. Diese Chiralitätsübertragung muß mit einer Nivellierung der Information, wenn nicht gar mit einem Informationsverlust, verbunden sein. Eine Verbesserung der Ergebnisse asymmetrischer Katalysen wäre dagegen zu erwarten, wenn das induzierende Chiralitätszentrum im Katalysator an der Stelle wäre, an der sich in den Chelatphosphan-Komplexen der Überträger  $P(C_6H_5)_2$  befindet. Ein Informationsverlust bei der Übertragung wäre damit ausgeschlossen; das induzierende Chiralitätszentrum könnte direkt mit dem Substrat an benachbarten Koordinationsstellen in Wechselwirkung treten. Verifizieren ließe sich dieses Konzept, wie in Schema 6 gezeigt, mit Hilfe eines Chelatliganden, der wie in 14 über ein N-Atom an Rhodium gebunden ist.



Schema 6.

Ein chiraler Substituent an diesem N-Atom, z. B. die (*R*)-CHMePh-Gruppe, befindet sich dann genau an der Stelle, wo in den Chelatphosphan-Komplexen (Schema 5) die chiralitätsübertragenden Phenylreste stehen. Ist der Chelatring in 14 eben und das N-Atom  $sp^2$ -hybridisiert, so liegt der optisch aktive Rest in der Rh-Koordinationsebene. Die Kondensation von Carbonylverbindungen mit optisch aktiven primären Aminen sollte zu „Imino“-Liganden wie in 14 führen, deren N-Atome auch  $\pi$ -Acceptor-eigenschaften besitzen. In diesen Schiffbase-Liganden ließe sich zudem das große Potential der optisch aktiven, primären Amine<sup>[61]</sup> für die asymmetrische Katalyse nutzen. Wie bei der Diskussion einzähniger Phosphane/Chelatphosphane angesprochen, sollte das Strukturelement =N–R\* Bestandteil eines Chelatrings sein, um die Drehbarkeit bezüglich der Rh–N-Bindung zu verhindern und den optisch aktiven Rest R\* genau in der gewünschten Position zu fixieren. Da das Asymmetriezentrum dabei jedoch um die N–C\*-Bindung frei drehbar bleibt, stellt sich folgendes Konformationsproblem: Kann der optisch aktive Rest mehrere stabile Konformationen einnehmen oder gibt es eindeutige Vorzugskonformationen? Letzteres wäre im Hinblick auf die asymmetrische Katalyse der günstigere Fall.

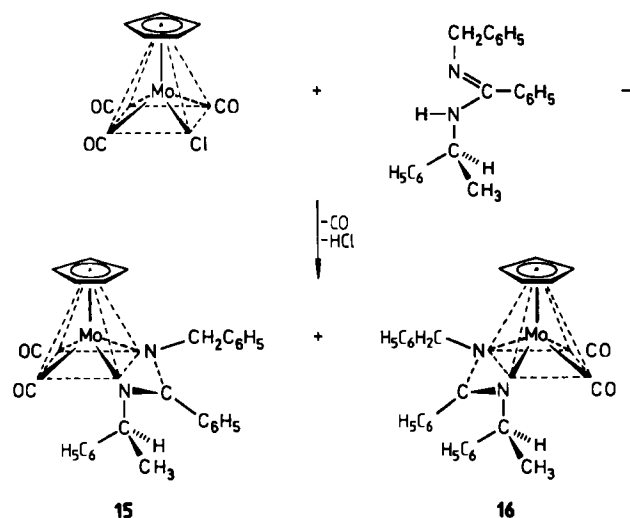
Im folgenden soll zunächst anhand eines Modells gezeigt werden, daß der optisch aktive Rest CHMePh in Abhängigkeit vom benachbarten Substituenten R am Chelat-

ring sowie von den anderen Liganden am Metallatom bestimmte Vorzugskonformationen einnehmen kann. Dann soll die Anwendung dieses Konzepts auf die asymmetrische Katalyse beschrieben werden.

## 6. Diastereomere $\text{CpMo(CO)}_2$ amidinato-Komplexe mit labiler Mo-Konfiguration

Die Synthese der Modellsubstanzen (Schema 7) geht von dem quadratisch-pyramidalen  $\text{CpMo(CO)}_3\text{Cl}$ , in dem der Cp-Rest immer die Spitze der Pyramide besetzt, und einem von der Benzoesäure abgeleiteten Amidin aus; im Amidin ist einer der beiden N-Substituenten Benzyl und der andere (S)-1-Phenylethyl.

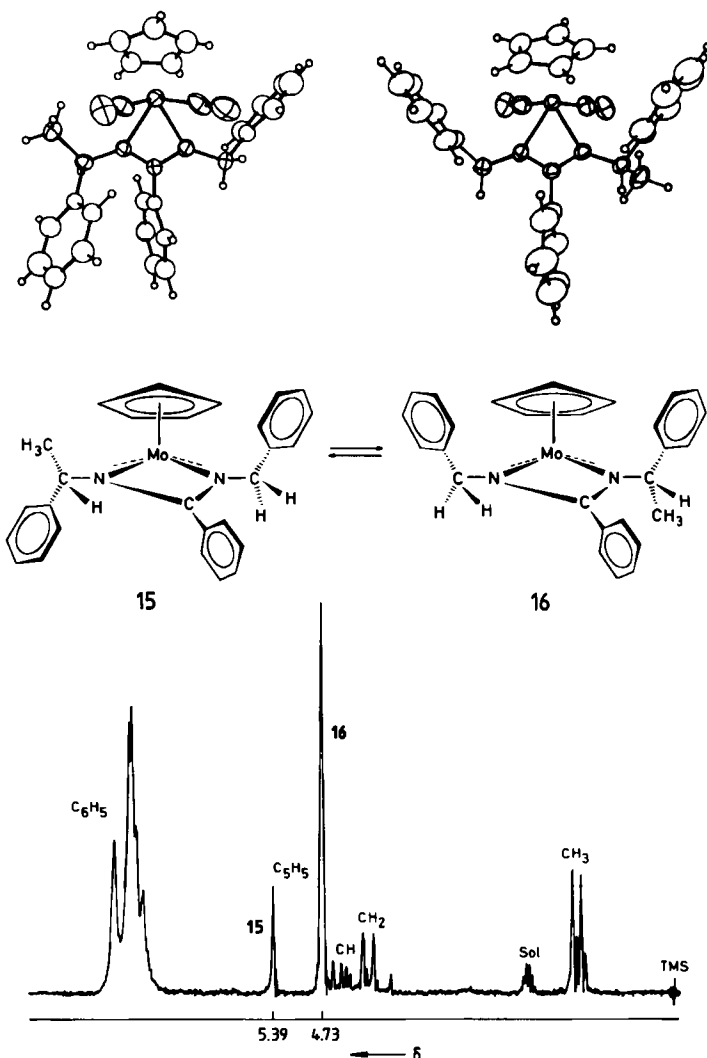
Durch Abspaltung von CO und HCl entstehen die beiden diastereomeren Komplexe ( $S_{\text{MoSC}}$ )-**15** und ( $R_{\text{MoSC}}$ )-**16**, da sich das Amidinat-Ion auf zweierlei Weise an die beiden freiwerdenden Koordinationsstellen des Basisquadrats der Pyramide anlagern kann. **15** und **16** unterscheiden sich nur in der Konfiguration am Mo-Atom. Die beiden Isomere lassen sich durch fraktionierende Kristallisation oder durch präparative Flüssigkeitschromatographie trennen<sup>[62]</sup>. Die Trennung kann  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden, da sich die Diastereomere in der chemischen Verschiebung nahezu aller Signale deutlich unter-



Schema 7.

scheiden (Schema 8, unten); dies gilt vor allem für die Cp-Singulets, die besonders gut zur Bestimmung der Diastereomerenreinheit geeignet sind.

Erhitzt man die getrennten Diastereomere, z. B. in Toluol, so erfolgt eine Konfigurationsänderung am Mo-Atom<sup>[63–66]</sup>. Die Halbwertszeiten betragen bei 70°C etwa eine halbe Stunde. Den Ablauf der intramolekularen Isomerisierung kann man sich am einfachsten als eine Rotation des Amidinat-Liganden um 180° vorstellen<sup>[67]</sup>. Diese Rotation überführt das ( $S_{\text{MoSC}}$ )-Isomer **15** in das ( $R_{\text{MoSC}}$ )-Isomer **16** und umgekehrt. Nach zehn Halbwertszeiten kommt man zum Diastereomergleichgewicht, unabhängig davon, ob man von **15**, **16** oder von einem Gemisch ausgeht. In Schema 8 unten ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gleichgewichtsgemisches **15/16** dargestellt. Die Integration ergibt, daß 20% **15** und 80% **16** im Gleichgewicht vor-



Schema 8. Die Diastereomere **15** und **16**: ORTEP-Darstellungen der Strukturen (oben) und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des 20:80-Gleichgewichtsgemisches (unten).

liegen. Im folgenden soll anhand von Bildern, die die intramolekularen Wechselwirkungen erkennen lassen, gezeigt werden, warum das ( $R_{\text{MoSC}}$ )-Isomer **16** thermodynamisch stabiler ist.

In den folgenden Schemata ist der Cp-Rest stets nach oben orientiert. Die beiden Carbonylgruppen des  $\text{CpMo(CO)}_2$ -Fragments stehen nach hinten; sie sind in Schema 9 dünn gezeichnet, ansonsten der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Der schräg nach vorne geneigte Chelatring ist, wie Röntgen-Strukturanalysen zeigen, vollständig eben. In dieser Ebene liegen auch  $\text{C}_{\text{ipso}}$  des am Chelatring gebundenen Phenyls und die beiden nächsten C-Atome der N-Substituenten.

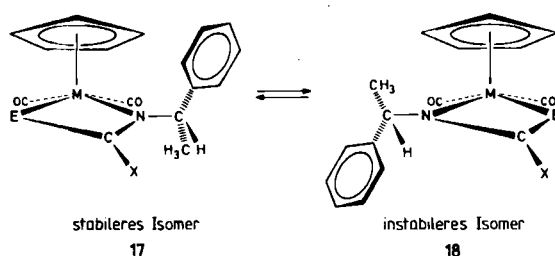
Trotz ihres komplizierten Aufbaus haben die Modellsubstanzen **15** und **16** nur wenige Möglichkeiten, durch intramolekulare Rotationen die Struktur des Moleküls zu verändern. Rotation um die Metall-Cp-Achse oder die Metall-CO-Bindungen haben keine stereochemischen Auswirkungen; der Phenylrest am Chelatring ist Röntgen-Strukturanalysen zufolge immer nahezu senkrecht zur Ligandenebene angeordnet. Bei den Derivaten mit einer Methylgruppe oder einem Wasserstoffatom anstelle dieses Phenylrings (siehe Abschnitt 8) stellt sich dieses Rotamerenproblem nicht. Die einzigen intramolekularen Bewegun-

gen, die die Struktur der Moleküle **15** und **16** verändern, sind Rotationen der *N*-Substituenten um die *N*-C-Bindungen, verbunden mit einer Änderung der Einstellung der Phenylringe; dies Konformationsproblem wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

## 7. Konformationsanalyse von Diastereomeren

Die Einflüsse, die die Konformation dieser Verbindungen bezüglich der Anordnung der *N*-Substituenten bestimmen, sind in der Reihenfolge abnehmender Bedeutung<sup>[62, 68–71]</sup>:

1. C–H-Bindung in der Ligandenebene
2. Ph/Cp-Anziehung
3. Me/Cp-Abstoßung



Schema 9.

Konformationsbestimmend ist, daß die C–H-Bindung des Asymmetriezentrums immer in der Ligandenebene liegt und vom Molybdän wegweist (Schema 9). Dies ist die Folge der sterischen Wechselwirkung zwischen den Substituenten X (Methyl oder Phenyl) und den Substituenten des asymmetrischen C\*-Atoms. Wäre der Methyl- oder Phenyl-Substituent von C\* in der Nähe der Ligandenebene, ergäben sich extrem kurze Abstände zu X. Befindet sich das in C\* gebundene H-Atom in der Ligandenebene, so ist die sterische Wechselwirkung mit den benachbarten Substituenten Methyl oder Phenyl am Chelatring am kleinsten.

In **17** (Schema 9) hat das Metallatom-Chiralitätszentrum bei einer Prioritätsfolge<sup>[7]</sup> der Liganden  $\text{Cp} > \text{NR}^* > \text{E}$  die Konfiguration  $R^{[66, 72–75]}$ . Bei (*S*)-Konfiguration am asymmetrischen C-Atom steht im ( $R_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ )-Diastereomer **17** der Phenylring nach oben. Er kommt dem Cp-Rest dabei so nahe, daß der Abstand der Mittelpunkte von Cp-Rest und Phenylring wie im festen Benzol nur etwa 5 Å beträgt. Ähnlich wie im festen<sup>[76, 77]</sup> und im flüssigen<sup>[78]</sup> Benzol sowie bei Benzol-Dimeren in der Gasphase<sup>[79]</sup> liegt auch hier eine T-förmige Anordnung vor, da Cp-Rest und Phenylring nahezu senkrecht zueinander angeordnet sind. Diese Wechselwirkung ist energetisch günstig; wegen der  $\beta$ -Stellung des Phenylrestes zum Metallatom spricht man von einem „ $\beta$ -Phenyleffekt“<sup>[80–82]</sup>.

Dreht man den E,N-Chelatliganden in **17** um 180°, so kommt man zu **18** (Schema 9), dem  $S_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ -Isomer. Da nach Regel 1 die C–H-Bindung des seitlichen Asymmetriezentrums in der Ligandenebene liegt und vom Metall

weggerichtet ist, steht jetzt bei (*S*)-Konfiguration am asymmetrischen C-Atom die Methylgruppe nach oben und der Phenylrest nach unten. Die Wechselwirkung Me/Cp ist energetisch ungünstig (schwache Abstoßung). Im Gleichgewicht dominiert folglich das  $R_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ -Isomer **17**.

Mit  $\text{E} = \text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  kommen wir zum Beispiel **15/16** in Schema 8 zurück<sup>[62, 68–71]</sup>. Für dieses System gelang es, von beiden Diastereomeren, dem thermodynamisch stabileren ( $R_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ )-Isomer **16** und dem thermodynamisch instabileren ( $S_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ )-Isomer **15**, Einkristalle zu züchten und Röntgen-Strukturanalysen durchzuführen<sup>[68, 69]</sup>. Die Strukturen (Schema 8, oben) bestätigen, daß die Anordnung der beiden *N*-Substituenten 1-Phenylethyl und Benzyl in Einklang mit den oben gegebenen Regeln ist. In beiden Diastereomeren liegen auf beiden Seiten die den *N*-Substituenten benachbarten C–H-Bindungen in der Ligandenebene. Im thermodynamisch stabileren Isomer **16** stehen die beiden Phenylringe nach oben. In diesem „Sieger“-Typ sind zwei stabilisierende Ph/Cp-Wechselwirkungen vorhanden. Im thermodynamisch instabileren Isomer **15** steht der Phenylrest der Benzylgruppe nach oben, der Phenylrest der 1-Phenylethyl-Gruppe dagegen hängt nach unten. In diesem „Misch“-Typ treten also eine stabilisierende Ph/Cp- und eine destabilisierende Me/Cp-Wechselwirkung auf. Daß die Ph/Cp-Wechselwirkung in **15** und **16** einen stabilisierenden Einfluß hat, geht auch aus folgender Überlegung hervor: Der 1-Phenylethylrest orientiert in **15** und **16** seine einzige C\*–H-Bindung in der Ligandenebene, die Benzylgruppe dagegen jeweils eine andere der beiden C–H-Bindungen. Blicke der Amidinat-Ligand bei der 180°-Drehung, die den „Sieger“-Typ **16** in den „Misch“-Typ **15** umwandelt, starr, so würden in **15** die gleichen C–H-Bindungen in der Ligandenebene liegen wie in **16**. In **15** würden jedoch auch beide Phenylreste nach unten hängen. Um die Ph/Cp-Anziehung zu nutzen, dreht sich im Mischtyp **15** die Benzylgruppe um 120°; dies hat zur Folge, daß sich in **15** und **16** unterschiedliche C–H-Bindungen der Benzylgruppe in der Ligandenebene befinden.

In einem Dutzend ähnlicher Verbindungen wird mit Röntgen-Strukturanalysen die C–H-Bindung des 1-Phenylethylrestes praktisch in der Ligandenebene gefunden<sup>[68, 69, 83, 84]</sup>. Geringe Abweichungen sind ausschließlich auf die thermodynamisch instabileren Diastereomere beschränkt; dort ist die C–H-Bindung stets leicht aus der Ligandenebene nach oben orientiert<sup>[70]</sup>. Der Grund für die geringfügigen Abweichungen von den Konformationsregeln 1–3 scheint die Me/Cp-Abstoßung zu sein, die durch diese Verdrehung geschwächt wird.

Die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalysen implizieren, daß die intramolekularen Wechselwirkungen Packungseffekte im Kristallgitter überspielen. Die Konformationsregeln 1–3 gelten jedoch nicht nur für den festen Zustand, sondern auch für die Lösung, wie eine Reihe von <sup>1</sup>H-NMR-Befunden belegt. Im Gleichgewicht **15**  $\rightleftharpoons$  **16** überwiegt der „Sieger“-Typ **16** gegenüber dem „Misch“-Typ **15** (80:20)<sup>[62]</sup>. Die chemischen Verschiebungen der Cp-Signale unterscheiden sich für die beiden Diastereomere **15** und **16** um etwa 0.5 ppm (Schema 8, unten). Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich der Cp-Rest im „Sieger“-Typ **16** im inneren Anisotropiebereich zweier Phenylringe, im „Misch“-Typ **15** dagegen nur im inneren Aniso-

[\*] Das *R,S*-System von Cahn, Ingold und Prelog [74] enthält keinen Vorschlag zur Eingruppierung  $\pi$ -gebundener Liganden nach der Sequenzregel. Nach Vorschlägen von Tirouflet [72] und Baird [73] werden polyhapto-Liganden als Pseudoatome betrachtet, denen als formale Ordnungszahl die Summe der Ordnungszahlen der  $\pi$ -gebundenen Atome gegeben wird. So werden z. B.  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  und  $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$  als Pseudoatome der Ordnungszahlen 36, 30 und 12 gewertet.

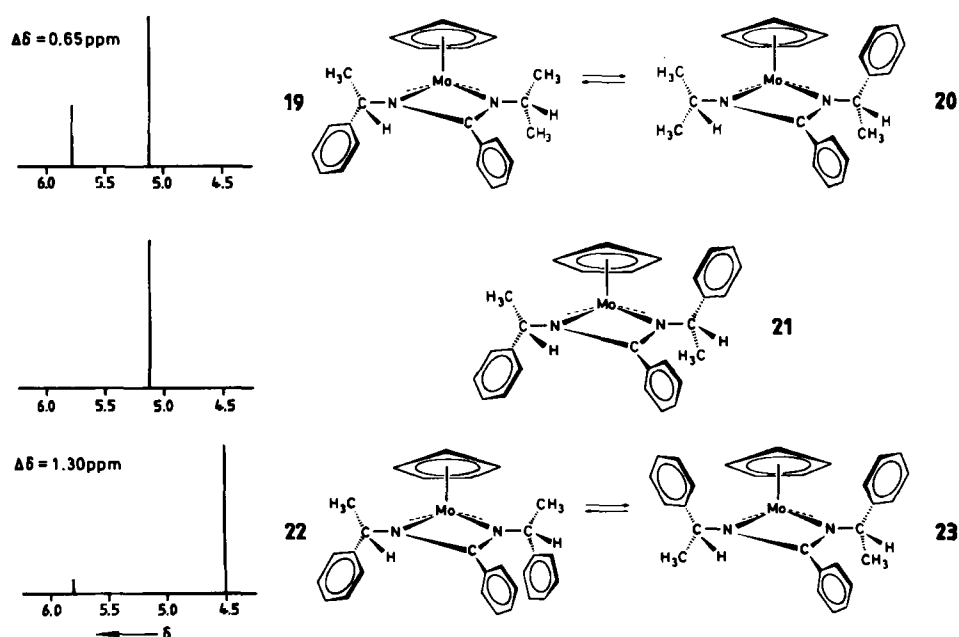
tropiebereich eines Phenylrings befindet. Das Cp-Signal von **16** wird daher gegenüber dem von **15** hochfeldverschoben<sup>[62]</sup>. Entsprechend liegen in allen bisher untersuchten Diastereomeren die Cp-Signale der thermodynamisch stabileren Isomere bei höherem Feld<sup>[62-71]</sup>.

Die Stabilisierung durch die Ph/Cp-Anziehung und die Destabilisierung durch die Me/Cp-Abstoßung ist besonders eindrucksvoll an den drei Isomeren **21**, **22** und **23** (Schema 10) zu sehen. Führt man in die Amidinat-Komplexe an einem N-Atom den (*S*)- und an dem anderen N-Atom den (*R*)-1-Phenylethylrest ein, so sind zwei Isomere möglich (Schema 10, unten), ein „Sieger“-Typ, **23**, mit zwei Cp/Ph-Anziehungen und ein „Verlierer“-Typ, **22**, mit zwei hängenden Phenylresten und zwei Me/Cp-Abstoßungen. Im Gleichgewicht liegen die Diastereomere **22** und **23** im Verhältnis 6:94 vor; das Cp-Signal des „Sieger“-Typs ist um 1.3 ppm (zwei Ph/Cp-Wechselwirkungen) gegenüber dem des „Verlierer“-Typs hochfeldverschoben<sup>[70]</sup>. Verwendet man beim Aufbau des CpMo(CO)<sub>2</sub>amidinat-Komplexes den (*S*)-1-Phenylrest an beiden N-Atomen, dann entsteht Isomer **21** (Schema 10, Mitte). Während sich „Sieger“-Typ **23** und „Verlierer“-Typ **22** bei der Konfigurationsänderung am Mo-Atom ineinander umwandeln, geht der „Misch“-Typ **21** bei der metallzentrierten Umlagerung sozusagen in sich selbst über. Unter der Voraussetzung, daß die beiden C\*-H-Bindungen in **21** in der Ligandenebene liegen, ergibt sich eine Ph/Cp-Anziehung und eine Me/Cp-Abstoßung. Auf den Cp-Rest wirkt damit nur der Anisotropieeffekt eines Phenylrings, so daß die chemische Verschiebung von **21** exakt in der Mitte zwischen den chemischen Verschiebungen der Isomere **22** und **23** liegt (Schema 10). Die Diastereomere **19** und **20**, an den N-Atomen (*S*)-1-Phenylethyl- und Isopropylsubstituiert, passen sich mit ihrem Diastereomerenverhältnis (30:70) und ihren chemischen Verschiebungen (Schema 10, oben) nahtlos in dieses Bild ein<sup>[62]</sup>.

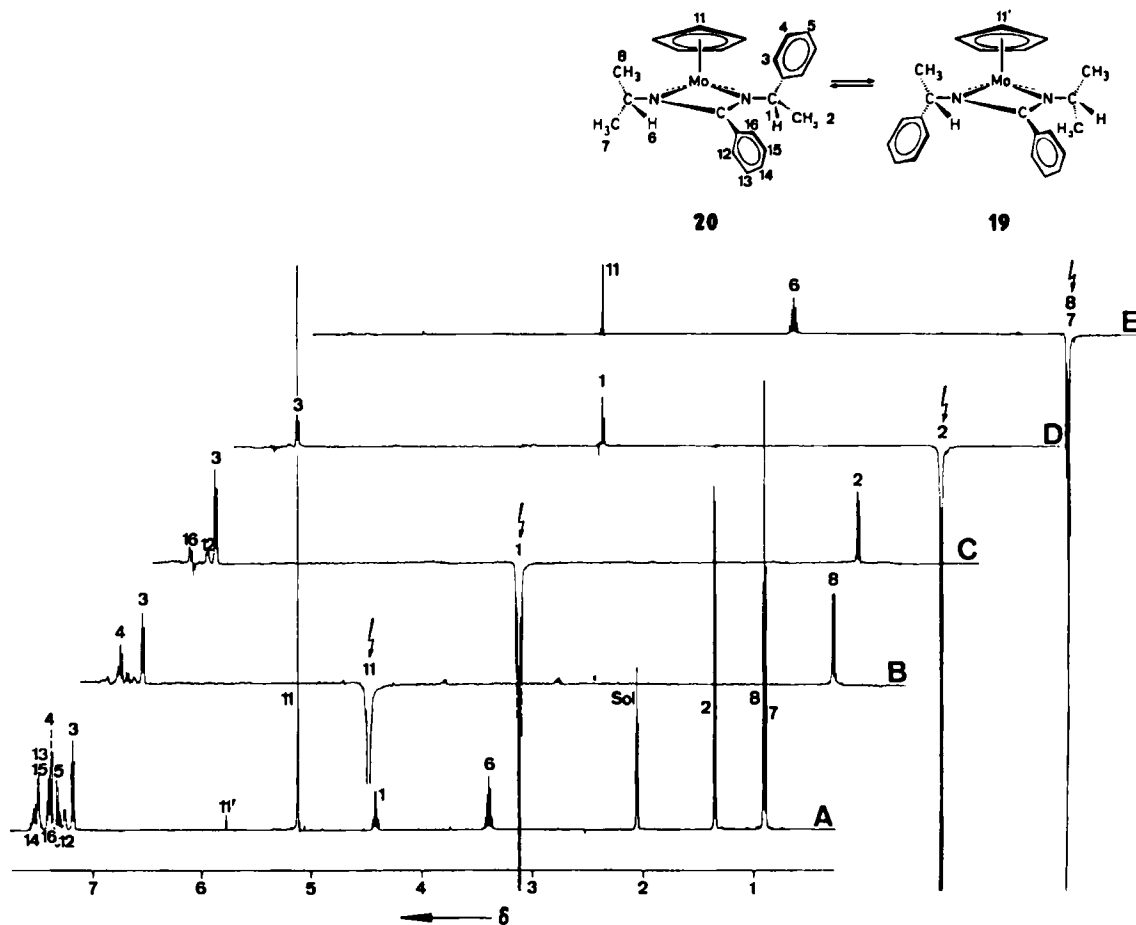
Wie in Schema 11 für **20** gezeigt, läßt sich durch Nuclear-Overhauser-Effekt(NoE)-Differenzspektroskopie auch direkt nachweisen, daß die in den Schemata 8-12 abgebildeten Konformationen in Lösung die Vorzugskonformationen sind<sup>[71,85,86]</sup>. Spektrum A ist das 400-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20**, verunreinigt mit 3% des Diastereomers **19**. Beim Sättigen des Cp-Signals 11 von **20** (Spektrum B) werden die Signale der Protonen 3 und 4 des 1-Phenylethylrestes und die der Methylgruppe 8 des Isopropylrestes wegen der räumlichen Nachbarschaft verstärkt, nicht dagegen die Signale der Protonen 1 und 6 und die der Methylgruppen 2 und 7, die weit vom Cp-Ring entfernt sind. In den Spektren C bzw. D werden die Signale 1 bzw. 2 gesättigt. Es treten Verstärkungen der *ortho*-Phenylprotonen 3 und der Methylgruppe 2 bzw. des Protons 1 auf, also der am selben C-Atom gebundenen Substituenten. Räumliche Nähe der Cp-Protonen 11 mit den Protonen 1 und 6 oder der Methylgruppe 2 wird durch die Spektren C und D ausgeschlossen. Bei Sättigung der Methylgruppe 8 des Isopropylrestes wird dagegen neben dem Signal von 6 auch das des räumlich benachbarten Cp-Rings 11 verstärkt (Spektrum E)<sup>[71]</sup>. Diese NOE-Differenzspektren bestätigen damit die aus den Diastereomerenverhältnissen und den chemischen Verschiebungen abgeleiteten Vorzugskonformationen.

## 8. Diastereomerengleichgewichte von CpMo(CO)<sub>2</sub>thioamidato-Komplexen

Die den Amidinato-Komplexen **15-23** ähnlichen Thioamidato-Komplexe **24** und **25** in Schema 12 enthalten ebenfalls einen planaren viergliedrigen Chelatring<sup>[83,84]</sup>. Auch bei diesen Verbindungen wandeln sich die beiden Diastereomere in einer metallzentrierten Umlagerung intramolekular ineinander um<sup>[87-90]</sup>. Die Stabilität der Diastereomere **24** und **25** wird ebenfalls durch die Wechsel-



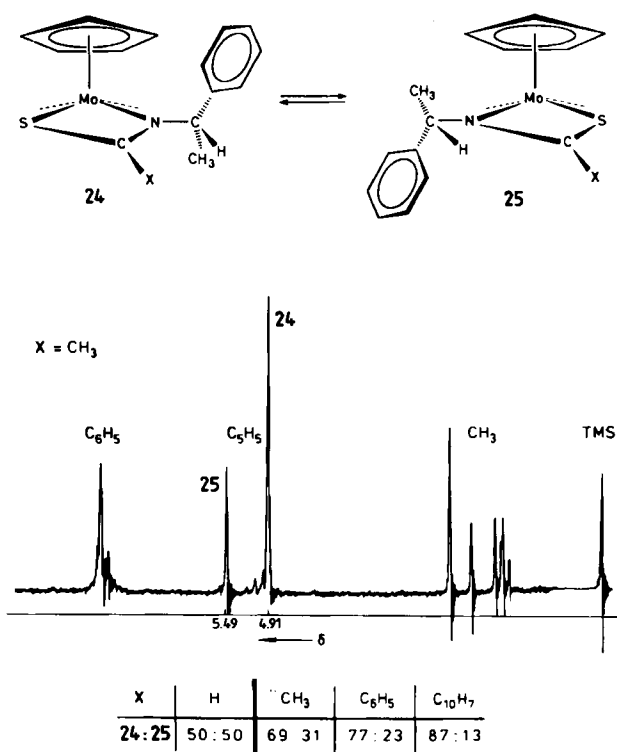
Schema 10. <sup>1</sup>H-NMR-Strichspektren der Verbindungen **19-23**. Die Ringstromeffekte der Phenylsubstituenten beeinflussen die Lage der Cp-Signale.



Schema 11. A = 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20/19** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ . B bis E =  $^1\text{H}$ -NMR-NOE-Differenzspektren bei Sättigung der durch den Pfeil gekennzeichneten Signale. Siehe auch Text.

wirkung der Substituenten des asymmetrischen C-Atoms mit den übrigen Substituenten bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die C\*-H-Bindung in der Ligandenebene liegt, ist damit für die Komplexe mit den „großen“ Substituenten  $\text{X} = \text{C}_{10}\text{H}_7$  (1-Naphthyl),  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{CH}_3$  das Diastereomer **24** wegen der Ph/Cp-Anziehung das thermodynamisch stabilere gegenüber dem Diastereomer **25** mit einer Me/Cp-Abstoßung. Dies äußert sich für das von der Essigsäure abgeleitete System mit  $\text{X} = \text{CH}_3$  in einem Diastereomerenverhältnis von 69:31 (Schema 12, unten) und in einer Hochfeldverschiebung des Cp-Signals des im Gleichgewicht überwiegenden Isomers **24** (Schema 12, Mitte). Ähnliche Hochfeldverschiebungen zeigen die von der Benzoesäure oder der 1-Naphthoesäure abgeleiteten Komplexe ( $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$  bzw.  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ), deren Diastereomerenverhältnis 77:23 bzw. 87:13 beträgt.

Mehr als 50  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ amidinato- und -thioamidato-Komplexe – dabei liegen mehr als ein Dutzend Röntgen-Strukturanalysen vor – bestätigen ausnahmslos diese Konformationsvorstellungen. Sie gelten sogar für am Cp-Ring methylsubstituierte Komplexe, in denen auch die beim Rotieren des Fünfrings um die Achse Metall-Cp-Ring an den benachbarten Phenylring anstoßenden Methylgruppen die Ph/Cp-Anziehung nicht aufheben<sup>[9]</sup>. Schwierigkeiten mit den Regeln 1–3 (Abschnitt 7) ergeben sich dagegen, wenn man die Konformationsanalyse auf fünfgliedrige Chelatringe ausdehnt. Es treten offenbar zusätzliche Wechselwir-



Schema 12. Das Diastereomergleichgewicht **24**  $\rightleftharpoons$  **25**. 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 40 °C) und Abhängigkeit der Gleichgewichtslage vom Substituenten X.



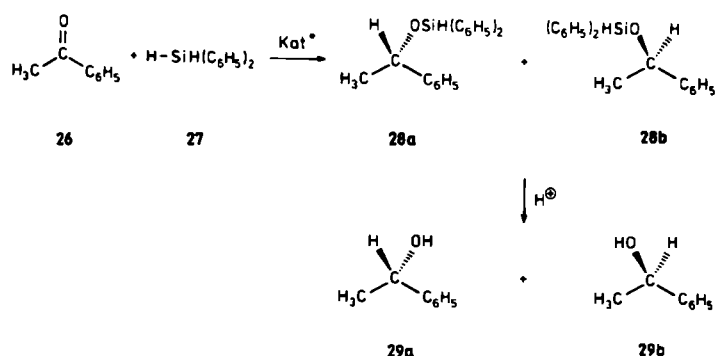
kungen der Substituenten am aufgeweiteten Chelatring mit anderen Molekülteilen, z. B. den CO-Liganden, auf, die in  $\text{CpMo(CO)}_2$ -Komplexen mit viergliedrigen Chelatringen fehlen<sup>[92-95]</sup>.

Schwierigkeiten ganz anderer Art ergeben sich beim Übergang zu  $\text{CpMo(CO)}_2$ thioamidato-Komplexen mit  $\text{X} = \text{H}$ , die sich von der Ameisensäure ableiten. Hier liegen beide Diastereomere ( $S_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ )-**24** und ( $R_{\text{Mo}}S_{\text{C}}$ )-**25** im Gleichgewicht in etwa gleichen Anteilen vor (Schema 12, unten), und beide zeigen ungefähr die gleichen chemischen Verschiebungen für den Cp-Ring. Diese grundlegende Veränderung ist darauf zurückzuführen, daß für  $\text{X} = \text{H}$  die sterische Hinderung mit den Substituenten Me und Ph am asymmetrischen C-Atom entfällt und damit Regel 1 (Abschnitt 7), das Fundament unserer Überlegungen, ihre Gültigkeit verliert.

Als Ergebnis der Konformationsanalyse an  $\text{CpMo(CO)}_2$ amidinato- und -thioamidato-Komplexen bleibt festzuhalten, daß die Substituenten eines Asymmetriezentrums in Nachbarschaft zum N-Atom eines Chelatlings trotz freier Drehbarkeit um die N-C\*-Bindung bestimmte Positionen bevorzugt einnehmen, die von Ph/Cp-Anziehungen und Me/Cp-Abstoßungen sowie insbesondere vom benachbarten Substituenten X am Chelatring gesteuert werden.

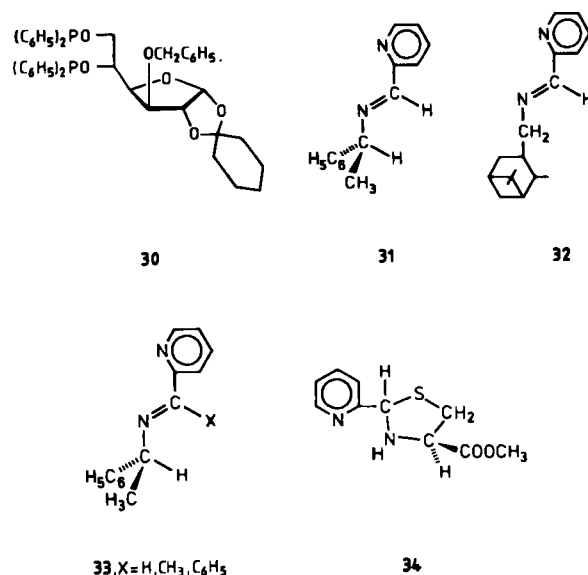
## 9. Asymmetrische Hydrosilylierung mit Katalysatoren, deren Liganden Stickstoff enthalten

Bei der asymmetrischen Hydrosilylierung von prochiralen Ketonen mit SiH-Verbindungen lassen sich mit den für Hydrierungen besonders geeigneten Rh/Phosphan-Katalysatorsystemen nur bescheidene Erfolge erzielen. Bei der Umsetzung von Acetophenon **26** mit Diphenylsilan **27**, die als Modellreaktion dient, entstehen die Diphenylsilyl-ether **28a** und **28b** und nach Hydrolyse die 1-Phenylethanol **29a** und **29b**<sup>[46,96,97]</sup> (Schema 13); dabei erbringt z. B.



Schema 13.

der Präkatalysator  $[\text{Rh(cod)Cl}]_2$  mit Diop **5** als Cokatalysator nur 32% und mit Norphos **10** nur 16% optische Induktion<sup>[46,98,99]</sup>. Das beste Ergebnis bei der Modellreaktion wurde bis vor kurzer Zeit vom System  $[\text{Rh(cod)Cl}]_2$ /Glucophinit mit 55% optischer Induktion erzielt, wobei der Ligand Glucophinit **30** ein P-haltiger Chelatligand ist, der sich von einem Derivat der D-Glucose ableitet (Schema 14)<sup>[100]</sup>.



Schema 14.

Demgegenüber erwiesen sich die gemäß Modellverbindung **14** (Schema 6) konzipierten Chelatliganden mit seitlichem Asymmetriezentrum als deutliche Verbesserung. So ergibt in der Modellreaktion von Schema 13 der Präkatalysator  $[\text{Rh(cod)Cl}]_2$  mit dem Pyridinimin **31** (Schema 14), einem Derivat von (–)-1-Phenylethylamin, 57.3% *ee*<sup>[101]</sup> und mit dem Pyridinimin **32**, einem Derivat von (–)-3-Aminomethylpinan, sogar 78% *ee*<sup>[102]</sup>. Ähnliche Stereoselektivitäten wurden bei der asymmetrischen Hydrosilylierung anderer prochiraler Ketone wie Benzylmethylketon und *tert*-Butylmethylketon beobachtet<sup>[99]</sup>. Chelatkomplexe des Typs **14** sind damit nicht nur katalytisch aktiv, sie übertreffen in der Enantioselektivität auch die Katalysatoren, bei denen die chirale Information nach dem in Schema 5 skizzierten Mechanismus übertragen wird.

Die Katalysatoren mit den Liganden **31** und **32** demonstrieren damit die Überlegenheit des Konzepts der direkten Wechselwirkung zwischen induzierendem Chiralitätszentrum und den Koordinationsstellen am Metallatom, an denen die prochiralen Substrate in die optisch aktiven Verbindungen umgewandelt werden, gegenüber dem Prinzip, zwei *P*-Phenylringe als Überträger der chiralen Information zu nutzen.

Auch ein Zusammenhang zwischen der Konformation der  $\text{CpMo(CO)}_2$ -Derivate und den Ergebnissen der asymmetrischen Hydrosilylierung deutet sich an. Die Konformationsanalyse der Thioamidato-Komplexe (Schema 12) zeigt, daß die Einstellung der Substituenten am asymmetrischen C-Atom entscheidend vom Substituenten X bestimmt wird. Bei der asymmetrischen Hydrosilylierung mit dem Katalysatorsystem  $[\text{Rh(cod)Cl}]_2$ /**33** sind bei einer Variation des Substituenten X von H zu  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**33**, Schema 14) ebenfalls starke Veränderungen der optischen Induktionen von 57% *ee* (*S*) zu 18% *ee* (*R*) bzw. zu 9% *ee* (*S*) zu beobachten<sup>[101]</sup>. Eine direkte Parallele zwischen dem Modellkomplex **24/25** und dem System  $[\text{Rh(cod)Cl}]_2$ /**33** ist nicht zu erwarten, da im Modell Wechselwirkungen wie die Ph/Cp-Anziehung oder die Me/Cp-Abstoßung auftreten, die im Katalysatorsystem fehlen. Die Beeinflussung der Konformation des chiralen Substituenten am Chelat-

ring durch den benachbarten Rest X ist aber offensichtlich.

Die Einschränkung der freien Drehbarkeit um die Metall-Ligand-Bindung, die Verwendung fünfgliedriger Chelatringe und die Einführung zusätzlicher Starrheit sind bei den optisch aktiven Chelatphosphan-Liganden als induktionsfördernd bekannt. Bei den Liganden 31–34 mit seitlichem Asymmetriezentrum ist den ersten beiden Punkten bereits durch die fünfgliedrige Chelatringe begünstigende Struktur Rechnung getragen. Nach den Ergebnissen der Konformationsanalyse sollten zwar die seitlichen Asymmetriezentren in Komplexen von 31, 32 und 33 ganz bestimmte Vorzugskonformationen einnehmen, eine weitere Einschränkung der konformativen Vielfalt, z. B. durch Einspannen des seitlichen Asymmetriezentrums in ein Ringgerüst, sollte sich jedoch weiter positiv auf die optische Induktion auswirken. Dieses Konzept ist in 34 verwirklicht, in dem das Cystein-Asymmetriezentrum Bestandteil eines Thiazolidinrings ist. Diese zusätzliche Starrheit läßt bei Verwendung eines  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/34$ -Katalysators die optische Induktion bei der Modellreaktion von Schema 13 auf den bisherigen Rekordwert von 87.6% *ee* ansteigen<sup>[102]</sup>.

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Komplexe mit den Liganden 31–33 entsprechen dem Typ 14 (Schema 6). Die eine Bindungsstelle des Chelatliganden ist das N-Atom einer Iminogruppe, die einen chiralen Substituenten trägt, das andere Ende das Pyridin-N-Atom. Geht man bei der Katalyse von einer oktaedrischen Koordination am Rh-Atom aus, so sind neben den zwei Positionen für den Chelatliganden vier weitere Koordinationsstellen in die Überlegungen einzubeziehen. Drei davon sind *cis*-ständig zu  $=\text{N}-\text{R}^*$ , eine in der Ebene des Chelatrings, eine oberhalb und eine unterhalb dieser Ebene; eine Position ist *trans*-ständig zu  $=\text{N}-\text{R}^*$  in der Ebene des Chelatrings (Schema 6). Die genannten vier Positionen sind stereochemisch voneinander verschieden. Die *cis*-Positionen befinden sich im direkten Einflußbereich des chiralen Substituenten, die *trans*-Stellung ist dagegen vom induzierenden Chiralitätszentrum weit entfernt. Man könnte daher versuchen, an beiden N-Atomen des Chelatliganden den gleichen optisch aktiven  $\text{R}^*$ -Substituenten einzuführen.

Ein Ligand dieser Art hätte eine  $\text{C}_2$ -Achse; in einem oktaedrischen Chelatkomplex wären dann alle Positionen des Rh-Oktaeders im direkten Einflußbereich der chiralen Reste. Darüber hinaus würden in derartigen Chelatkomplexen die vier verbleibenden Oktaederstellen paarweise gleich. Von dieser Reduktion der Anzahl möglicher Bindungsstellen für das Substrat von vier auf zwei ist eine weitere Verbesserung der Stereoselektivität zu erwarten.

Bei der in Abschnitt 2 geschilderten asymmetrischen Hydrierung sind die Katalysatoren  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/31-34$  mit seitlichem Asymmetriezentrum katalytisch inaktiv. Die Erfolge bei der Hydrosilylierung legen jedoch nahe, Systeme des Typs 14 auch bei anderen asymmetrischen Katalysen wie Grignard-Kupplungsreaktion, Hydroformylierung, Olefin-Oligomerisierung, Olefin/Diazoalkan-Cyclopropanierung, Michael-Addition usw. zu verwenden; dabei ließe sich der Vorteil des neuen Konzepts nutzen, eine

Vielfalt von optisch aktiven, primären Aminen als Quelle der Chiralitäten zur Verfügung zu haben, und diese direkt mit den Positionen am Zentralmetall in Kontakt zu bringen, an denen die prochiralen Substrate in optisch aktive Verbindungen umgewandelt werden. Es ist zu hoffen, daß diese Entwicklungen das Gebiet der enantioselektiven Katalyse dem Ziel, das in der diesem Aufsatz vorangestellten These formuliert ist, einen Schritt näher bringen.

Eingegangen am 20. Mai 1983 [A 477]

- [1] A. L. Lehninger: *Biochemie*, 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 168.
- [2] L. Horner, H. Siegel, H. Bütthe, *Angew. Chem.* 80 (1968) 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 942.
- [3] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* 1968, 1445.
- [4] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1711.
- [5] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.
- [6] J. D. Morrison, R. E. Burnett, A. M. Aguiar, C. J. Morrow, C. Philips, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1301.
- [7] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 10.
- [8] J. D. Morrison, W. F. Masler, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 270.
- [9] T. P. Dang, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 105.
- [10] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 172 (1970) 232.
- [11] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Chem. Eng. News* 48 (1970) Nr. 29, S. 41.
- [12] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Chem. Eng. News* 50 (1972) Nr. 6, S. 4.
- [13] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *CHEMTECH* 2 (1972) 590.
- [14] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 214 (1973) 119.
- [15] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Adv. Chem. Ser.* 132 (1974) 274.
- [16] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2567.
- [17] H. B. Kagan in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 463.
- [18] L. Markó, J. Bakos, *Aspects Homogeneous Catal.* 4 (1981) 145.
- [19] B. Bosnich, M. D. Fryzuk, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 119.
- [20] V. Caplar, G. Comisso, V. Sunjic, *Synthesis* 1981, 85.
- [21] H. Brunner, *Kontakte* 1981, 3.
- [22] H. B. Kagan, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 333 (1980) 1.
- [23] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 669.
- [24] H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* 14 (1980) 177.
- [25] B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 319.
- [26] W. S. Knowles, B. D. Vineyard, M. J. Sabacky, B. R. Stults in M. Tsutsui: *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, Bd. 3, Plenum Press, New York 1979, S. 537.
- [27] D. Valentine Jr., J. W. Scott, *Synthesis* 1978, 329.
- [28] H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* 10 (1978) 175.
- [29] R. Pearce, *Catalysis* 2 (1978) 176.
- [30] C. White, *Organomet. Chem.* 7 (1978) 367.
- [31] J. D. Morrison, W. F. Masler, M. K. Neubert, *Adv. Catal.* 25 (1976) 81.
- [32] J. D. Morrison, W. F. Masler, S. Hathaway, *Catal. Org. Synth.* 1976, 203.
- [33] H. B. Kagan, *Pure Appl. Chem.* 43 (1975) 401.
- [34] I. Ojima, K. Yamamoto, M. Kumada, *Aspects Homogeneous Catal.* 3 (1977) 185.
- [35] I. Ojima in Y. Ishii, M. Tsutsui: *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, Bd. 2, Plenum Press, New York 1978, S. 181.
- [36] P. Pino, G. Consiglio in M. Tsutsui: *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, Bd. 3, Plenum Press, New York 1979, S. 519.
- [37] P. Pino, A. Stefani, G. Consiglio in B. Pullmann: *Catalysis in Chemistry and Biochemistry*, D. Reidel, Dordrecht 1979, S. 347.
- [38] G. Consiglio, P. Pino, *Top. Curr. Chem.* 105 (1982) 77.
- [39] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5491.
- [40] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6262.
- [41] J. Köttner, G. Greber, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2323.
- [42] K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8265.
- [43] H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem.* 91 (1979) 655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 620.
- [44] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1137.

- [45] A. D. Calhoun, W. J. Kobos, T. A. Nile, C. A. Smith, *J. Organomet. Chem.* 170 (1979) 175.
- [46] W. Dumont, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8295.
- [47] T. Hayashi, M. Tanaka, I. Ogata, *Tetrahedron Lett.* 1977, 295.
- [48] G. Balavoine, S. Brunie, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 125.
- [49] S. Brunie, J. Mazan, N. Langlois, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* 114 (1976) 225.
- [50] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5946.
- [51] V. Gramlich, C. Salomon, *J. Organomet. Chem.* 73 (1974) C61.
- [52] V. Gramlich, G. Consiglio, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1016.
- [53] H. Brunner, A. F. M. M. Rahman, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 373.
- [54] *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1.
- [55] E. J. Corey, J. C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2620.
- [56] C. J. Hawkins: *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York 1971.
- [57] Y. Saito: *Inorganic Molecular Dissymmetry*, Springer, Heidelberg 1979.
- [58] O. Samuel, R. Couffignal, M. Lauer, S. Y. Zhang, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 15.
- [59] D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3125.
- [60] K. E. Koenig, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, W. C. Christopfel, H. D. Barnstoff, R. B. Friedman, W. S. Knowles, B. R. Stults, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 333 (1980) 16.
- [61] P. Newman: *Optical Resolution Procedures for Chemical Compounds, Vol. 1: Amines and Related Compounds*, Optical Resolution Information Center, New York 1979.
- [62] H. Brunner, J. Lukassek, G. Agrifoglio, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 63.
- [63] H. Brunner, *Top. Curr. Chem.* 56 (1975) 65.
- [64] H. Brunner, *Chem. Unserer Zeit* 11 (1977) 157.
- [65] H. Brunner, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 250.
- [66] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 151.
- [67] H. Brunner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 106 (1973) 632.
- [68] H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal, M. Creswick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 641.
- [69] I. Bernal, M. Creswick, H. Brunner, G. Agrifoglio, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) C4.
- [70] H. Brunner, G. Agrifoglio, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C43.
- [71] H. Brunner, G. Agrifoglio, R. Benn, A. Ruffinska, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 365.
- [72] C. Lecomte, Y. Dusauroy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* 73 (1974) 67.
- [73] K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6598.
- [74] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 385.
- [75] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 567.
- [76] G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, *Proc. R. Soc. A* 279 (1964) 98.
- [77] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, *Proc. R. Soc. A* 247 (1958) 1.
- [78] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 1630.
- [79] K. C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn, S. E. Novick, S. J. Harris, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 1419.
- [80] H. Brunner, R. Lukas, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2528.
- [81] H. Brunner, I. Bauer, R. Lukas, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 1418.
- [82] H. Brunner, D. K. Rastogi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 891.
- [83] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 329.
- [84] G. M. Reisner, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 55.
- [85] R. Benn, J. Klein, A. Ruffinska, G. Schroth, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1595.
- [86] R. Benn, A. Ruffinska, G. Schroth, *J. Organomet. Chem.* 217 (1981) 94.
- [87] H. Brunner, W. A. Herrmann, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) C11.
- [88] H. Brunner, J. Wachter, *Angew. Chem.* 88 (1976) 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 316.
- [89] H. Brunner, J. Wachter, *Chem. Ber.* 110 (1977) 721.
- [90] H. Brunner, E. Bauer, J. Wachter, *Chem. Ber.* 111 (1978) 379.
- [91] H. Brunner, B. Schönhammer, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 852.
- [92] H. Brunner, D. K. Rastogi, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 89 (1980) 883.
- [93] I. Bernal, W. H. Ries, H. Brunner, D. K. Rastogi, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [94] D. K. Rastogi, S. Rastogi, *Polyhedron* 1 (1982) 233.
- [95] H. Brunner, G. Riepl, R. Benn, A. Ruffinska, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 93.
- [96] T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4405.
- [97] N. C. Payne, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 182.
- [98] T. Hayashi, K. Yamamoto, K. Kasuga, H. Omizu, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* 113 (1970) 127.
- [99] H. Brunner, G. Riepl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [100] T. H. Johnson, K. C. Klein, S. Thomen, *J. Mol. Catal.* 12 (1981) 37.
- [101] H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem.* 94 (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 769.
- [102] H. Brunner, G. Riepl, H. Weitzer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 331; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 445.