

ster Näherung bewirken elektronenziehende Aryl-Substituenten in **4** eine  $\pi$ -Bindung, während Substituenten mit Elektronendonor-Eigenschaften eine  $\sigma$ -Bindung begünstigen. Die Acceptor-Substituenten steigern die  $\pi$ -Acidität und schwächen die  $\sigma$ -Basizität, die Donor-Substituenten haben genau die entgegengesetzte Wirkung<sup>[11]</sup>. Ähnliche Tendenzen sind bei Selenobenzaldehyd-Komplexen zu beobachten<sup>[2 b]</sup>.

Es sind aber auch noch andere Faktoren, die möglicherweise das Gleichgewicht beeinflussen, herauszustellen. Zum Beispiel zeigt **4e**, der Komplex mit *ortho*-donorsubstituierten Aryl-Substituenten, ein wesentlich größeres  $\pi/\sigma$ -Verhältnis als **4o**, der Komplex mit dem *para*-analogen Substituenten. In den  $\sigma$ -Isomeren sind außerdem Wechselwirkungen zwischen dem Aren-Ring und den  $\text{PPh}_3$ -Phenyl-Ringen möglich<sup>[4]</sup>. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß eine stabilisierende Aren/ $\text{C}=\text{O}$ -Re-Konjugation wie in **4o** (Abb. 2a) mit aliphatischen Aldehyden als Liganden nicht auftreten kann. Dies erklärt, zumindest teilweise, das wesentlich größere  $\pi/\sigma$ -Verhältnis der Komplexe **2**.

Eingegangen am 20. August 1990 [Z 4142]

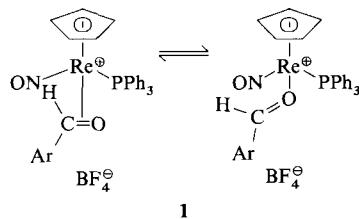
- [1] a) A. K. H. MacGibbon, S. C. Koerber, K. Pease, M. F. Dunn, *Biochemistry* 26 (1987) 3058; b) P. Läuger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 905; c) D. A. Buckingham in A. W. Addison, W. R. Cullen, D. Dolphin, B. R. James (Hrsg.): *Biological Aspects of Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1977, Kapitel 5.
- [2] a) W. D. Harman, M. Sekine, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2439; b) Untersuchungen von  $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{Se}=\text{CHAR})]$ -Komplexen: H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 105.
- [3] C. M. Garner, N. Quirós Méndez, J. M. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5146.
- [4] a) J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 37; b) D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9198.
- [5] a) Charakteristische NMR-spektroskopische Merkmale von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komplexen:  $\delta(\text{O}=\text{C}) = 60-90$  (2), 214-236 (3);  $\delta(\text{O}=\text{CH}) = 5.2-5.4$  (2), 8.4 (**4o** bei 25 °C),  $\delta(\text{PPh}_3) = 9-11$  (2), 18-20 (3); b) kristallographische Daten: **4b**:  $a = 14.908(2)$ ,  $b = 10.656(1)$ ,  $c = 10.220(1)$  Å,  $\alpha = 95.38(2)$ ,  $\beta = 74.74(2)$ ,  $\gamma = 93.64(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.84$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ , 4508 beobachtete Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.0288$ ,  $R_w = 0.0320$ . - **4o**:  $a = 11.780(2)$ ,  $b = 14.691(3)$ ,  $c = 11.035(2)$  Å,  $\alpha = 101.84(1)$ ,  $\beta = 111.38(1)$ ,  $\gamma = 82.32(1)$ °,  $Z = 2$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.66$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ , 3958 beobachtete Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.0491$ ,  $R_w = 0.0599$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54893, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Organometallics* 8 (1989) 207.
- [7] N. Quirós Méndez, C. L. Mayne, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 12.
- [8] a) Die Tatsache, daß die  $\sigma$ -Isomere von **4** die langwelligere  $\nu_{\text{NO}}$ -Bande aufweisen, deutet auf ein basischeres Metall-Zentrum in den  $\sigma$ -Komplexen hin. Dies belegt, daß  $\sigma$ -gebundene Aldehyde schwächere  $\pi$ -Säuren sind als  $\pi$ -gebundene. b) Weitere IR-Daten von Interesse (v [cm<sup>-1</sup>]): **4o**,  $\nu_{\text{CO}}$  1555 m; **6o**,  $\nu_{\text{CO}}$  1686 m; **4i** dem Re-C-O-„Ring“ zugeordnete Absorptions, 1258/1007/820 w (Zuordnung unter Verwendung des IR-Spektrums von <sup>13</sup>C) **4i** und des entsprechenden  $\text{PF}_6^-$ -Salzes). Diese schwächeren Banden sind für Messungen der  $\pi/\sigma$ -Gleichgewichte ungeeignet.
- [9] a) Das IR-Spektrum einer Lösung, die sowohl den  $\pi$ -Formaldehyd-Komplex **2** mit  $\text{R}=\text{H}$  als auch den  $\sigma$ -Aceton-Komplex **3** mit  $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$  (je-weils 0.01 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) enthielt, wurde aufgezeichnet. Die Flächen der  $\nu_{\text{NO}}$ -Banden (Ausschneiden/Wiegen) stimmten mit einem Fehler von 0.3% überein. Für  $\nu_{\text{NO}}$ -Banden, die keine Basislinien-Auflösung zeigten, wurden zur Bestimmung der  $\pi/\sigma$ -Verhältnisse (Schema 1) nur die nichtüberlappenden Hälften einer jeden Bande ausgewertet. b) Wir ordnen jeder Zahl der  $\pi/\sigma$ -Verhältnisse in Schema 1 einen Fehler von  $\pm 2$  zu und gehen davon aus, daß der Anteil an  $\sigma$ -Isomer < 4% ist, wenn es nicht nachgewiesen werden konnte (**4a-c**, **2**).
- [10] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979, S. 10-23.
- [11] Eine interessante Konsequenz ist das fast gleichförmige Abnehmen der Wellenzahl der  $\nu_{\text{NO}}$ -Absorption in der Reihe **4a-o** für beide Bindungsarten ( $\pi$ ,  $\nu = 1745-1733$  cm<sup>-1</sup>;  $\sigma$ ,  $\nu = 1701-1692$  cm<sup>-1</sup>).

## Thermodynamisch kontrollierte enantiofaciale Selektivität bei der Bindung von Aldehyden an chirale Metallkomplex-Fragmente – der Mechanismus der Interkonversion diastereomerer $\pi$ -Aldehyd-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-O}=\text{CHAR})]\text{BF}_4$ \*\*

Von N. Quirós Méndez, Charles L. Mayne und J. A. Gladysz \*

Eines der herausragendsten Themen der asymmetrischen Synthese und Trennung ist das Ereignis der „chiralen Erkennung“<sup>[1]</sup>. Ein chiraler Rezeptor kann zum Beispiel selektiv enantiofacial an ein prochirales organisches Molekül, wie etwa einen Aldehyd oder ein monosubstituiertes Alken, binden, so daß überwiegend einer von zwei möglichen diastereomeren  $\pi$ -Komplexen gebildet wird. Um den Mechanismus der Enantioselektion vollständig nachzeichnen zu können, sind Daten zur kinetisch und zur thermodynamisch kontrollierten Bindungsselektivität des Substrats sowie Interkonversionsgeschwindigkeiten der Diastereomere erforderlich<sup>[2]</sup>. In dieser Arbeit stellen wir die ersten thermodynamischen Daten für die enantiofaciale Selektivität bei der Bindung von Aldehyden an chirale Metall-Komplexfragmente sowie die Ergebnisse von 2D-NMR-Experimenten vor, die eine Interkonversion der entstandenen  $\pi$ -Diastereomere nach einem neuartigen intramolekularen Mechanismus zeigen. Die elektronischen Effekte, die sich aus diesen Daten ergeben, sind wahrscheinlich für asymmetrische Umwandlungen über Metall- $\pi$ -Komplexe von breiterer Bedeutung.

IR-Spektren einer Lösung des *p*-Methoxybenzaldehyd-Komplexes **1f** zeigen, daß er als temperaturabhängige Mischung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Isomeren vorliegt<sup>[3, 4]</sup>.



a, Ar =  $\text{C}_6\text{F}_5$ ; b, Ar = 4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; c, Ar = 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ; d, Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; e, Ar = 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; f, Ar = 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von **1f** untersucht. Obwohl einige Resonanzsignale in der Nähe des Lösungsmittel-Gefrierpunktes eine Verbreiterung zeigten, wurde in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  keine Aufspaltung von Signalen beobachtet (<sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C/<sup>31</sup>P). <sup>31</sup>P-NMR-Spektren in tiefer schmelzendem  $\text{CDCl}_2\text{F}$  ergaben jedoch eine Aufspaltung des  $\text{PPh}_3$ -Signals in drei Signale (Abb. 1; 136 K:  $\delta = 22.8$ , 12.9, 9.4; Flächenverhältnis 28:58:14). Aufgrund bekannter Daten<sup>[3, 5]</sup> wurde das Tieffeldsignal dem  $\sigma$ -Isomer **III** (Schema 1) zugeordnet<sup>[4a]</sup>. Die beiden Hochfeldsignale sind charakteristisch für  $\pi$ -Isomere und wurden deshalb den Diastereomeren mit den idealisierten Strukturen **I** und **II** (81:19) zugeordnet<sup>[6]</sup>. Diese unterscheiden sich in der an das chirale Rhenium-Komplexfragment  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^{\pm}$  gebundenen Seite des trigonalen Zentrums des Aldehyds.

[\*] Prof. J. A. Gladysz, N. Quirós Méndez, Dr. C. L. Mayne  
Department of Chemistry  
University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. Ar steht hier für Aryl-Substituenten.

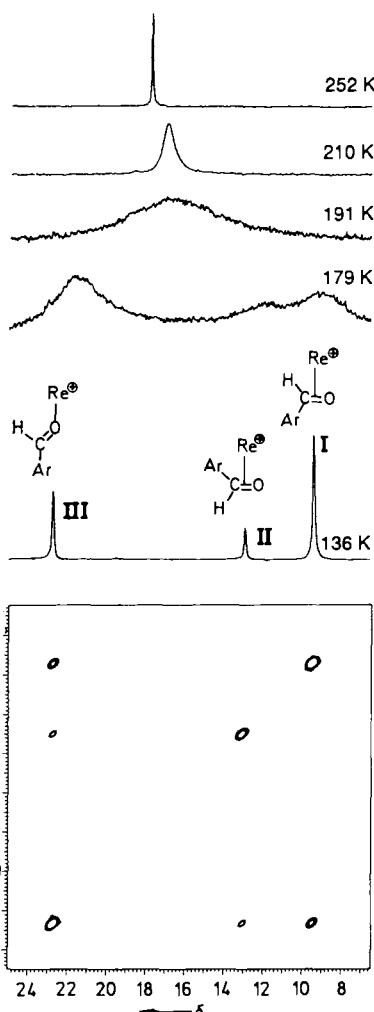


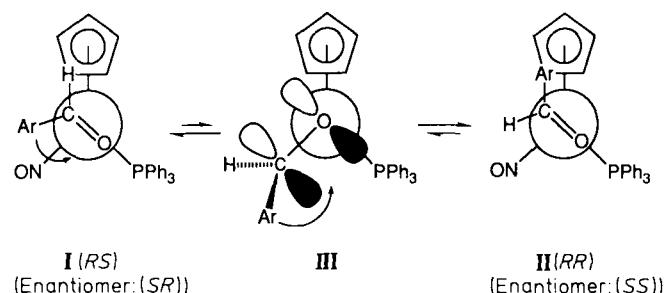
Abb. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **1f** in  $\text{CDCl}_2\text{F}$ . Oben: 1D-Spektren bei mehreren Temperaturen. Unten: Konturdiagramm (Mischzeit 50 ms,  $T = 143$  K).

Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der analogen Pentafluorbenzaldehyd-, 4-Trifluormethylbenzaldehyd-, 4-Chlorbenzaldehyd-, Benzaldehyd- und 4-Methylbenzaldehyd-Komplexe **1a–e**<sup>[3]</sup> ergaben viel höhere  $\pi/\sigma$ -Isomeren-Verhältnisse als das von **1f**<sup>[4b]</sup>. Signalaufspaltungen wurden bei den  $\sigma$ -Isomeren nicht beobachtet. Wie in Tabelle 1 aufgeführt, wurden jedoch in jedem Fall getrennte Signale für die beiden  $\pi$ -Isomere registriert.

Mit Standardformeln<sup>[9]</sup> errechnen sich für  $\Delta G^\ddagger$  ( $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ) Werte von  $> 15.2$  bis  $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  und für  $\Delta G$  (183 K, **I**  $\rightarrow$  **II**; aus dem **I**/**II**-Verhältnis) Werte von 1.2 bis  $0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Cyclopentadienyl- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Isomeren **I** und **II** spalten ebenfalls auf, wobei sich

fast identische Werte für  $\Delta G^\ddagger$  und  $\Delta G$  ergeben (Tabelle 1). Die Isomeren-Verhältnisse für **1a, b** sind über den Temperaturbereich 273–183 K, wie  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch überprüft, konstant.

Aus den Daten der Tabelle 1 lassen sich mehrere Trends deutlich ablesen. Erstens nimmt die enantiofaciale Bindungsselektivität parallel zur  $\pi$ -Acidität der Aldehyde zu (**1a**  $>$  **1b**  $>$  **1c**  $>$  **1d**  $>$  **1e**  $>$  **1f**)<sup>[3]</sup>. Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, je schwächer die  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaft des Aldehyds ist, desto weiter ist sein Carbonyl-C-Atom vom Rhenium-Komplexfragment **2** entfernt<sup>[3, 7]</sup>. Dieser größere Abstand der Stereozentren Kohlenstoff und Rhenium vermindert die chirale Erkennung. Zweitens nehmen von **1f** zu **1a**  $\Delta G^\ddagger$  für die Interkonversion der  $\pi$ -Isomere (z. B. **I**  $\rightarrow$  **II**) wie auch  $\Delta G$  für die Isomerisierung zum  $\sigma$ -Isomer (**I**  $\rightarrow$  **III**) zu<sup>[3, 4b]</sup>. Wir haben kürzlich gezeigt, daß Benzaldehyd aus dem Komplex **1d** nicht leicht freigesetzt wird<sup>[7]</sup>. Diese Beobachtungen legen eine Interkonversion der  $\pi$ -Isomere über das  $\sigma$ -Isomer, wie in Schema 1 gezeigt, nahe.



Schema 1. Der Mechanismus für die Interkonversion der  $\pi$ -Diastereomere **I** und **II** von Komplexen des Typs **1**.

Diese mechanistische Möglichkeit wurde mit 2D- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen überprüft. Der Komplex **1f** ergab dabei das in Abbildung 1 unten gezeigte Konturdiagramm<sup>[10]</sup>. Die Diagonalpeaks sind den Isomeren **III**, **II** und **I** zuzuordnen. Wesentlich ist, daß Nichtdiagonalpeaks auf  $\sigma/\pi$ -, nicht aber auf  $\pi/\pi$ -Schnittpunkten gefunden werden. Da die Mischzeit mit 50 ms sehr kurz ist, bedeutet dies, daß die  $\pi$ -Isomere **I** und **II** (im Rahmen der Meßgenauigkeit) ausschließlich über das  $\sigma$ -Isomer **III** interkonvertieren (siehe Schema 1). Analoge Spektren mit anderen Mischzeiten untermauern diese Ergebnisse. Analysen zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsparametern sind in Arbeit.

Einige ergänzende Experimente waren: Die Aufnahme der Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Komplexen aus **2** und aliphatischen Aldehyden  $\text{O}=\text{CHR}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,

Tabelle 1. NMR-Daten (183 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) der diastereomeren  $\pi$ -Aldehyd-Komplexe **1a–f**.

I	$^{31}\text{P}$ -NMR			$^1\text{H}$ -NMR [a]			$^{13}\text{C}$ -NMR [a]			$\Delta G^\ddagger$ [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ][d]
	$\delta$ [b]	I:II [c]	$T_c$ [K]	$\delta$ [b]	I:II [c]	$T_c$ [K]	$\delta$ [b]	I:II [c]	$T_c$ [K]	
<b>a</b>	9.31/11.00	96.4	$> 300$	6.21/5.82	98:2	$> 300$	99.4/101.1	98:2	$> 300$	$> 15.2/16.0/15.9$
<b>b</b>	9.07/11.71	89:11	277.7	6.18/5.61	91:9	274.4	98.7/101.1	95:5	274.0	13.2/13.5/13.8
<b>c</b>	8.93/11.62	88:12	246.2	6.14/5.61	87:13	241.2	99.5/101.9	88:12	240.7	11.6/11.7/11.6
<b>d</b>	9.11/11.70	84:16	233.6	6.10/5.55	86:14	231.4	99.5/102.0	88:12	231.9	10.9/11.1/11.2
<b>e</b>	9.26/11.74	83:17	211.8	6.08/5.54	82:18	213.6	98.4/100.9	82:18	212.6	9.8/10.1/10.1
<b>f</b> [e]	9.43/12.93	81:19	$< 185$			$< 185$			$< 185$	$< 8.3/-/-$

[a] Cyclopentadienyl-Signale. b) Der erste Wert gilt jeweils für das Isomer **I**, der zweite für das Isomer **II**. [c] Die Diastereomeren-Verhältnisse wurden durch Integration bestimmt; Fehlergrenzen: 88:12  $\pm$  (88  $\pm$  2):(12  $\pm$  2). [d] Für die Umlagerung **I**  $\rightarrow$  **II** aus den  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten bestimmt. [e] Keine Dekoaleszenz in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren; das **I**:**II**-Verhältnis und die Grenzwerte der chemischen Verschiebungen wurden in  $\text{CDCl}_2\text{F}$  bestimmt (siehe Text).

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ <sup>[7]</sup>, die mit Blick auf die in Tabelle 1 zusammengefaßten chemischen Verschiebungen sorgfältig ausgewertet wurden. Sie zeigten reproduzierbar Aufspaltungen schwacher Resonanzsignale, die den  $\pi$ -Isomeren vom Typ **II** (**I/II** ca. 99/1) zugeordnet werden können.

Demzufolge ist die thermodynamisch kontrollierte enantiofaciale Bindungsselektivität aliphatischer Aldehyde beträchtlich größer als die aromatischer Aldehyde. Dementsprechend wird bei den Kristallstrukturuntersuchungen ein geringeres Wegkippen des Aldehyd-Liganden gefunden<sup>[7]</sup>. In gleicher Weise legen vorläufige Ergebnisse nahe, daß aliphatische Alkene eine größere thermodynamisch kontrollierte enantiofaciale Bindungsselektivität gegenüber **2** zeigen als Styrol<sup>[8, 11]</sup>. Die diastereomeren Alken-Komplexe von **2** interkonvertieren auch über einen intramolekularen Reaktionsweg (90–100 °C), für den wir einen Mechanismus vorgeschlagen haben, der in der Grundidee dem Weg in Schema 1 ähnlich ist<sup>[11]</sup>.

Zusammenfassend können wir feststellen: 1) Diese Untersuchung hat einen deutlichen elektronischen Effekt bei der thermodynamisch kontrollierten enantiofacialen Selektivität der Bindung von Aldehyden an chirale Komplexfragmente bewiesen, der wahrscheinlich bei vielen  $\pi$ -Komplexen von chiralen Metall-Komplexfragmenten eine Rolle spielt. 2) Eine einfache intramolekulare Einstellung des Gleichgewichts zwischen diastereomeren  $\pi$ -Aldehyd-Komplexen über  $\sigma$ -Komplexe wurde nachgewiesen.

Wir haben herausgefunden, daß sowohl die  $\pi$ -Aldehyds als auch die  $\sigma$ -Keton-Komplexe von **2** hoch diastereoselektive nucleophile Additionen eingehen<sup>[5, 7]</sup>, deren genauer Verlauf unter Berücksichtigung der hier identifizierten  $\pi$ - und  $\sigma$ -Isomere aufgeklärt werden soll.

Eingegangen am 20. August 1990 [Z 4143]

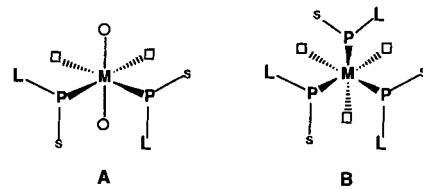
- [1] Siehe beispielsweise a) W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.* 89 (1989) 347; b) S. Topiol, M. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4109; c) J. F. Garst, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 211.
- [2] Für eine hoch stereoselektive katalytische Reaktion ist nicht unbedingt die Art der Substratbindung entscheidend, siehe beispielsweise B. McCulloch, J. Halpern, M. R. Thompson, C. R. Landis, *Organometallics* 9 (1990) 1392, zit. Lit.
- [3] N. Quirós Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 12.
- [4] a) Die Strukturen des  $\sigma$ -Isomers von **1f** (**III**) und des Haupt- $\pi$ -Isomers von **1b** (**I**) im Kristall wurden bestimmt [3]; b) Isomeren-Verhältnisse (**I** + **II**)/**III** (299 K,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) [3]: **1a** und **1b**, > 96; < 4; **1c**, 83:17; **1d**, 84:16; **1e**, 53:47; **1f**, 15:85. Für **I**–**III** siehe Schema 1.
- [5] D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9198.
- [6] Folgende Gründe sprechen dafür, **I** als das Haupt- $\pi$ -Isomer anzunehmen: a)  $\eta^2\text{O} = \text{CHR}$ -Komplexe von **2** liegen im Kristall immer nur als Isomer **I** vor [3, 7]; b) intuitiv würde man erwarten, daß die sterischen Wechselwirkungen zwischen Ar und NO (**I**) kleiner sind als die zwischen Ar und  $\text{C}_5\text{H}_5$  (**II**); c) eine analoge Stabilitätsreihenfolge und Trends bei den NMR-chemischen Verschiebungen, die denen in Tabelle 1 ähneln, findet man bei den Diastereomeren der entsprechenden Komplexe von **2** mit monosubstituierten Alkenen  $\text{H}_2\text{C} = \text{CHR}$  [8].
- [7] C. M. Garner, N. Quirós Méndez, J. M. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5146. Fehlordnung im Kristall verhinderte in dieser Arbeit eine gründliche Analyse des Wegkippens des Propionaldehyd-Liganden.
- [8] G. S. Bodner, T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* 9 (1990) 1191.
- [9] J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, Kapitel 7.
- [10] a) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, New York 1987, Kapitel 9; b) Y. Huang, S. Macura, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5327; c) R. Benn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 626.
- [11] T.-S. Peng, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 902.

## Neue chirale Tripod-Phosphane mit $C_3$ -Symmetrie \*\*

Von *Mark J. Burk* \* und *Richard L. Harlow*

Chirale Liganden mit  $C_2$ -Symmetrie bewirken bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen oft eine hohe Stereoselektivität, wie zahlreiche Beispiele belegen<sup>[1, 2]</sup>. Trotz dieser Eigenschaft der Liganden mit  $C_2$ -Symmetrie bleiben chirale Liganden mit höheren Symmetrieelementen<sup>[3]</sup> weitgehend unbeachtet. Durch Einführung von Chiralität in mehrzählige Liganden sollte es möglich sein, auch Systeme mit höherer Symmetrie zu untersuchen. Unser Ziel war es, chirale Triphospan-Liganden mit  $C_3$ -Symmetrie für den Einsatz bei asymmetrischen katalytischen Reaktionen herzustellen.

Die hohen optischen Ausbeuten beim Einsatz von Katalysatoren mit  $C_2$ -symmetrischen Liganden werden auf eine reduzierte Anzahl möglicher diastereomerer Übergangszustände zurückgeführt – bedingt durch die äquivalenten asymmetrischen Umgebungen entlang der  $z$ -Achse (+ und –) eines intermediären quadratisch-planaren Metallkomplexes<sup>[1, 2]</sup>. Neben quadratisch-planaren sind auch oktaedrische Zwischenstufen an vielen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen beteiligt<sup>[4]</sup>. Bei einer oktaedrischen Zwischenstufe **A** mit einem chiralen zweizähnigen  $C_2$ -symmetrischen Liganden stehen für die Substratbindung zwei Arten von nichtäquivalenten (diastereotopen) Koordinationsplätzen zur Verfügung (axial und äquatorial). Dagegen ist bei einer analogen oktaedrischen Zwischenstufe **B** mit einem chiralen dreizähnigen  $C_3$ -symmetrischen Liganden nur eine Art der Substratbindung möglich; alle Plätze auf der dem dreizähnigen Liganden gegenüberliegenden Seite sind äquivalent (homotop). Die verminderte Anzahl mitein-



ander konkurrierender asymmetrischer Umgebungen sollte bei Reaktionen, die durch Metallkomplexe mit chiralen dreizähnigen  $C_3$ -symmetrischen Liganden katalysiert werden, zu einer hohen Enantioselektivität führen. Weiterhin sollten starre, mehrzählige Liganden mit  $C_3$ -Symmetrie bei besonders schwierigen asymmetrischen katalytischen Reaktionen, z. B. mit Substraten, die keine Chelate bilden oder die nicht funktionalisiert sind, eine hohe stereochemische Kontrolle bewirken. Wir berichten im folgenden über die Herstellung erster homochiraler  $C_3$ -symmetrischer mehrzähliger Phosphane sowie über die strukturelle Charakterisierung zweier Übergangsmetallkomplexe mit diesen Liganden.

Kürzlich<sup>[5]</sup> beschrieben wir einen effizienten Weg zu (*R,R*)- und (*S,S*)-2,5-disubstituierten Phospholanen wie **1**. Lithium-Metall spaltet die P-Ph-Bindung von **1** selektiv, wobei eine Mischung aus Lithiumphosphid **2** und Phenyl-

\* Dr. M. J. Burk, Dr. R. L. Harlow  
Central Research and Development Department  
E.I. du Pont de Nemours and Co, Experimental Station  
Wilmington, DE 19880-0328 (USA)

\*\* Veröffentlichung Nr. 5586 des Central Research and Development Departments. – Wir danken John E. Feaster, Louis F. Lardear und William J. Marshall für ihre sachverständige technische Unterstützung.