

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )<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  $\pi$ -Aldehyd- 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.

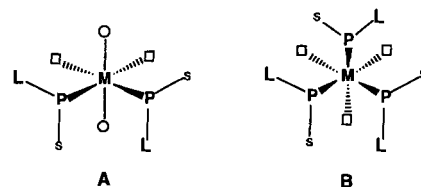
Eingegangen am 20. August 1990 [Z 4143]

## 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 Triphosphan-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 zweizähligen  $C_2$ -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 dreizähligen  $C_3$ -symmetrischen Liganden nur eine Art der Substratbindung möglich; alle Plätze auf der dem dreizähligen Liganden gegenüberliegenden Seite sind äquivalent (homotop). Die verminderte Anzahl mitein-



ander konkurrierender asymmetrischer Umgebungen sollte bei Reaktionen, die durch Metallkomplexe mit chiralen dreizähligen  $C_3$ -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.

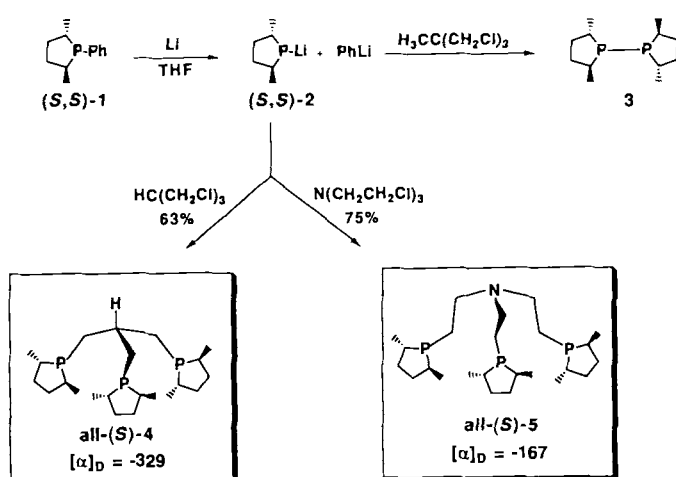
Kürzlich<sup>[5]</sup> beschrieben wir einen effizienten Weg zu (*R,R*)- und (*S,S*)-2,5-disubstituierten Phospholanen wie **1**. Lithium-Metall spaltet die P-Ph-Bindung von **1** selektiv, wobei eine Mischung aus Lithiumphosphid **2** und Phenyl-

- [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, **1** 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  $\text{C}_3\text{H}_5$  (**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.

[\*] 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.

lithium entsteht. Mit dem Ziel, chirale Tripod-Phosphate herzustellen, untersuchten wir die Reaktion zwischen (*S,S*)-**2** und *C,C'*-Trichlorneopentan. Als Hauptprodukt entstand jedoch das P-P-gekoppelte Phospholan-Dimer **3** – vermutlich über einen Lithium/Halogen-Austausch am Reaktionsbeginn. Das gewünschte *C*<sub>3</sub>-symmetrische Triphospholan, all-(*S*)-**4**<sup>[6]</sup> wurde durch Umsetzung von (*S,S*)-**2** mit dem sterisch weniger gehinderten 1,3-Dichlor-2-(chloromethyl)propan<sup>[7]</sup> als farbloser, kristalliner Festkörper erhalten. Analog dazu wurden beide Enantiomere des *C*<sub>3</sub>-symmetrischen Triphospholanamins **5**<sup>[6]</sup> durch Behandlung der entsprechenden Lithiumphosphide (*R,R*)- und (*S,S*)-**2** mit Tris(2-chlorethyl)amin hergestellt. Die hohe Symmetrie von **4** und **5** wurde durch <sup>31</sup>P-NMR-Spektren nachgewiesen, die bei  $\delta = -8.0$  bzw.  $-3.4$  Singulets zeigten. Die Chiralität dieser Phosphate wurde anhand der großen optischen Drehwerte von  $[\alpha]_D^{20} = -329$  und  $[\alpha]_D^{20} = -167$  ( $c = 1$ , Hexan) für all-(*S*)-**4** bzw. all-(*S*)-**5** bestätigt.



Der *C*<sub>3</sub>-symmetrische Rh-Komplex  $[(\text{NP}_3)\text{Rh}(\text{CO})]^+\text{Cl}^-$  all-(*R*)-**6**<sup>[8]</sup> ( $\text{NP}_3 = \text{5}$ ) entstand als leuchtend gelber Niederschlag bei der Reaktion von all-(*R*)-**5** mit  $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$  in Toluol. Seine trigonale-bipyramidale Struktur wurde röntgenkristallographisch bestätigt<sup>[9]</sup> (Abb. 1). Das Rh-Atom befindet sich 0.2 Å unterhalb der äquatorialen Ebene, die durch die drei P-Atome definiert ist. Aus dem Blickwinkel in Abbildung 1 unten läßt sich erkennen, daß das Molekül eine kristallographische *C*<sub>3</sub>-Symmetrieachse hat, die mit der apicalen N-Rh-CO-Achse des Komplexes zusammenfällt; das Cl<sup>-</sup>-Gegenion liegt ebenfalls auf dieser Achse. Ähnlich reagierte der chirale *C*<sub>3</sub>-symmetrische Ligand all-(*S*)-**4** mit  $[(\text{cod})_2\text{Rh}]^+\text{SbF}_6^-$  ( $\text{cod} = \text{Cyclooctadien}$ ) zum Rh-Komplex  $[(\text{cod})\text{Rh}(\text{CP}_3)]^+\text{SbF}_6^-$  all-(*S*)-**7**<sup>[8]</sup> ( $\text{CP}_3 = \text{4}$ ), der röntgenkristallographisch charakterisiert wurde<sup>[10]</sup>. Abbildung 2 läßt die *C*<sub>3</sub>-symmetrische Umgebung erkennen, die durch den Tripod-Liganden all-(*S*)-**4** erzwungen wird. Diese Strukturuntersuchungen bestätigen, daß die elektronenreichen chiralen *C*<sub>3</sub>-symmetrischen Triphosphate **4** und **5** bei der Komplexbildung mit Übergangsmetallatomen eine ausgeprägte asymmetrische Umgebung herstellen.

In vorläufigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß all-(*S*)-**7** als Katalysatorvorstufe bei der enantioselektiven Hydrierung von (*Z*)- $\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester (50 °C, 72 h, 89% *ee*) und Itaconsäuredimethylester (50 °C, 20 h, 95% *ee*) fungiert. Während der Katalysator durch Hydrierung des cod-Liganden bei 25 °C und 2 atm H<sub>2</sub> aktiviert werden konnte, wurde das Substrat unter diesen Bedingungen nur sehr langsam hydriert. Die für eine höhere Reduk-

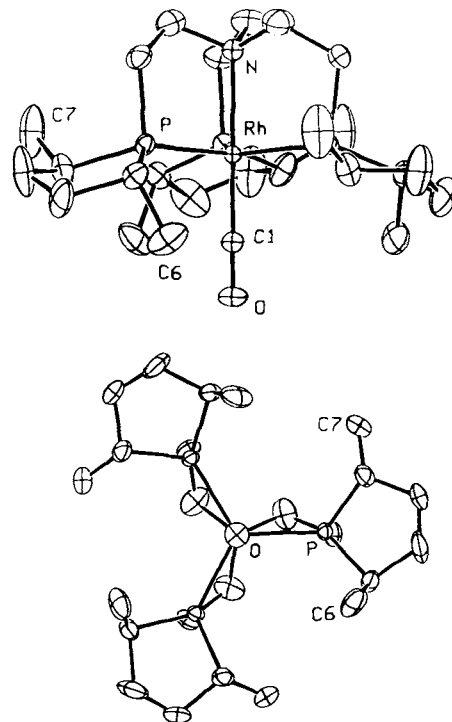


Abb. 1. Struktur von all-(*R*)-**6** im Kristall (ORTEP). Die Wasserstoffatome und das Chlorid-Ion wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen. Oben: Seitenansicht. Unten: Blick entlang der kristallographischen *C*<sub>3</sub>-Symmetrieachse (N-Rh-CO-Achse).

tionsgeschwindigkeit nötige höhere Temperatur läßt vermuten, daß die Reaktion mit Wasserstoff die Dissoziation eines der Arme des chelatbildenden Substrats oder des Phosphanliganden in einer fünffach koordinierten (18-Elektronen-)Zwischenstufe voraussetzt. Weitergehende Studien mit

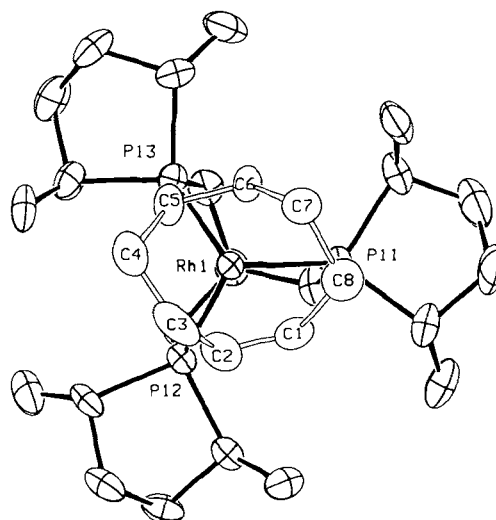


Abb. 2. Struktur von all-(*S*)-**7** im Kristall (ORTEP). Die Wasserstoffatome und das Antimonhexafluorid-Ion wurden der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen.

dem Ziel, die neuen *C*<sub>3</sub>-symmetrischen chiralen Liganden **4** und **5** in der asymmetrischen Katalyse einzusetzen, sind in Arbeit.

#### Experimentelles

all-(*S*)-**4**: Zu (*S,S*)-**1** [**5**] (6.07 g, 32 mmol) in THF (200 mL) wurde bei 25 °C unter Ar sauberes Li-Band (0.55 g, 79 mmol) gegeben; die Reaktionsmischung

**all-(R)-5:** Zu (R,R)-1 [5] (3.0 g, 15.6 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 25 °C unter Ar sauberes Li-Bd (0.27 g, 39.0 mmol) gegeben; die Reaktionsmischung wurde 15 h gerührt. Die resultierende orangebraune Mischung wurde bei 25 °C tropfenweise mit einer Lösung von Tris(2-chlorethyl)amin (1.06 g, 5.2 mmol) in THF (15 mL) versetzt. Die weiteren Schritte zur Isolierung von all-(R)-5 waren analog zu denen von all-(S)-4. Gesamtausbeute 1.73 g (75%).

(*R,R*)-**1**, 129647-10-5; (*S,S*)-**1**, 129705-29-9; (*S,S*)-**2**, 130296-22-9; **3**, 130296-23-0; all-(*S*)-**4**, 130296-24-1; all-(*R*)-**5**, 130296-25-2; all-(*S*)-**5**, 130404-32-9; all-(*R*)-**6**, 130296-24-1; all-(*S*)-**7**, 130326-20-4;  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ , 1067-09-0;  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ , 66703-69-3;  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ , 555-77-1;  $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ , 14523-22-9;  $[\text{cod}(\text{Zr})]^+\text{SbF}_6^-$ , 130296-28-3; (Z)- $\alpha$ -Acetamidoozimsäuremethylester, 130296-26-3; Itaconsäuredimethylester, 617-52-7.

- [1] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1581, zit. Lit.
- [2] a) B. Bosnich (Hrsg.): *Asymmetric Catalysis*, Nijhoff, Dordrecht 1986; b) A. Pfaltz in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 5, Springer, Berlin 1989, S. 199ff.; c) H. B. Kagan in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic, New York 1985, Kap. 1; d) H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 39; e) *Angew. Chem.* 95 (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 897; f) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 106.
- [3] Neuere Beispiele für Phosphane mit  $C_3$ -Symmetrie: a) C. Bolm, W. M. Davis, R. L. Haltermann, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 100 (1988) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 835; b) C. Bolm, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5101; c) B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1023.
- [4] a) J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley, CA 1987; b) J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic, New York 1978.
- [5] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* 9 (1990) 2653.
- [6] all-(S)-4: Fp = 115–118 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -329 \pm 4$  ( $c = 1$ , Hexan);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.0\text{--}1.2$  (m, 3H; CH, CH<sub>2</sub>), 1.07 (dd,  $J(\text{HH}) = 7.2$ ,  $J(\text{PH}) = 9.8$  Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.29 (dd,  $J(\text{HH}) = 7.0$ ,  $J(\text{PH}) = 17.6$  Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 3H; CH, CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 3H; CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 3H; CH, CH<sub>2</sub>), 1.9–2.2 (m, 13H; CH, CH<sub>2</sub>);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -8.0$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.89$  (CH<sub>3</sub>), 21.51 (d,  $J(\text{PC}) = 30.7$  Hz; CH<sub>3</sub>), 31.85 (dt,  $J(\text{PC}) = 8.3$ , 22.1 Hz; Brücken-P-CH<sub>2</sub>), 32.67 (q,  $J(\text{PC}) = 14.9$  Hz; Brücken-CH), 34.12 (d,  $J(\text{PC}) = 11.6$  Hz; Ring-CH), 37.30 (d,  $J(\text{PC}) = 3.8$  Hz, Ring-CH<sub>2</sub>), 37.47 (Ring-CH<sub>2</sub>), 38.49 (d,  $J(\text{PC}) = 11.3$  Hz; Ring-CH); HRMS (El, direkte Eingabe):  $m/z$  400.2583 ( $M^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{P}_3$ : 400.2578), 357.2021 ( $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ), 315.1557 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_{13}$ ), 285.1896 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{P}$ ), 273.1104 ( $M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$ ), 232.0678 ( $M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ), 201.0955 ( $M^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{P}$ ). - R):  $\text{S} = \text{Fp} = 55\text{--}58^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{25} = +167.4 \pm 2$  ( $c = 1$ , Hexan);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.0\text{--}1.2$  (m, 3H; CH, CH<sub>2</sub>), 1.11 (dd,  $J(\text{HH}) = 7.2$ ,  $J(\text{PH}) = 9.8$  Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.32 (dd,  $J(\text{HH}) = 7.0$ ,  $J(\text{PH}) = 17.7$  Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.30–1.45 (m, 3H; CH, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 3H; CH<sub>2</sub>), 1.70–2.15 (m, 15H; CH, CH<sub>2</sub>), 2.80 (m, 6H; NCH<sub>2</sub>);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.66$  (CH<sub>3</sub>), 21.34 (d,  $J(\text{PC}) = 31.0$  Hz; CH<sub>3</sub>), 22.02 (d,  $J(\text{PC}) = 22.8$  Hz; Brücken-P-CH<sub>2</sub>), 33.97 (d,  $J(\text{PC}) = 12.0$  Hz; Ring-CH), 37.12 (d,  $J(\text{PC}) = 3.6$  Hz; Ring-CH<sub>2</sub>), 37.41 (Ring-CH<sub>2</sub>), 38.41 (d,  $J(\text{PC}) = 11.3$  Hz; Ring-CH), 51.73 (d,  $J(\text{PC}) = 25.6$  Hz; Brücken-N-CH<sub>2</sub>); HRMS (El, direkte Eingabe):  $m/z$  443.3035 ( $M^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{P}_3$ : 443.3000), 328.2315 ( $M^+ - \text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}$ ), 314.2146 ( $M^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{P}$ ), 242.1216 ( $M^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{P}$ ).
- [7] S. Latour, J. D. Wuest, *Synthesis* 1987, 742.
- [8] Rhodiumkomplex all-(R)-6:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.0\text{--}1.3$  (m, 24H; CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1.4 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 4H; CH, CH<sub>2</sub>), 2.20 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 2.35 (m, 4H; CH, CH<sub>2</sub>), 2.60 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>), 3.0 (m, 2H; NCH<sub>2</sub>);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 69.5$  (d,  $J(\text{RHP}) = 127$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 13.11$ , 21.15, 27.48, 34.41, 35.34, 38.36, 38.51, 62.0; IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1985\text{ cm}^{-1}$ ; korrekte Elementaranalyse (C,H,P) - Rhodiumkomplex all-(S)-7:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DC}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.16$  (dd,  $J(\text{HH}) = 7.4$ ,  $J(\text{PH}) = 10.9$  Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.27 (dd,  $J(\text{HH}) = 7.0$ ,  $J(\text{PH}) = 15.1$  Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.6–1.8 (m, 12H; CH<sub>2</sub>), 2.0–2.2 (m, 11H; CH, COD-CH),

[10] a) Kristalldaten für all-(S)-7: orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ , (Nr. 19),  $a = 12.126(2)$ ,  $b = 17.299(3)$ ,  $c = 32.146(7)$  Å,  $T = -110^\circ\text{C}$ ,  $V = 6743.2$  Å<sup>3</sup>,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\mu_{\text{ber.}} = 14.85 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.673 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 8$ ,  $FW = 847.35$ . Strukturlösung durch direkte Methoden, Kleinst-Quadrat-Vollmatrix-Verfeinerung,  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.034$ ,  $\text{GOF} = 1.09$  für 5944 unabhängige Reflexe mit  $I > 3.0 \sigma(I)$  und 755 Variablen. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. Herrn Dr. R. Kremer und Herrn W. Röthenbach (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) danken wir für die Unterstützung bei der Messung und Interpretation der magnetischen Suszeptibilität und der Guinier-Aufnahmen und Herrn Dr. T. Popp für die Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen.