

Stickstoffdonoren in der Organometallchemie und in der Homogenkatalyse

Antonio Togni * und Luigi M. Venanzi

Die Homogenkatalyse hat viele neuere, wichtige Entwicklungen der organischen Synthesechemie erst möglich gemacht. Die Kombination von Organometallchemie und Koordinationschemie hat eine große Zahl neuer und effizienter Methoden zur Synthese wichtiger Verbindungsarten im allgemeinen und optisch aktiver Substanzen im speziellen geliefert. Zu letzterem Zweck wurden Komplexe mit optisch aktiven Liganden (zumeist Phosphordonoren) verwendet. In neuerer Zeit hat man sich auf die Anwendung von Stickstoffdonoren konzentriert, da diese leicht aus dem „Chiral Pool“ zugänglich

sind. Die bemerkenswerten Resultate auf diesem Gebiet beruhen jedoch nicht auf theoretischem Verständnis, sondern auf semiempirischen Ansätzen. In diesem Beitrag wird versucht, eine Brücke zwischen dem Synthesechemiker und dem Koordinationschemiker zu schlagen. Dazu werden im ersten Teil vor allem die Bildungs- und Dissoziationsgeschwindigkeiten von Stickstoffdonor-Komplexen und deren Beziehung zur Produktbildungsgeschwindigkeit diskutiert, die Faktoren, die einen homolytischen M-C-Bindungsbruch induzieren können, vorgestellt sowie die wichtigsten Typen me-

tallorganischer Verbindungen mit Metallzentren, die durch Stickstoffliganden koordiniert sind, und deren Reaktivitätsmuster zusammengefaßt. Der zweite Teil stellt die wichtigsten homogen katalysierten Reaktionen vor, an denen Komplexe mit Stickstoffliganden beteiligt sind, z.B. asymmetrisch durchgeführte Hydrierungen, Cyclopropanierungen, Diels-Alder-Reaktionen, Alkylierungen von Aldehyden, 1,4-Additionen, Oxidationen, Olefin-Epoxidierungen und Dihydroxylierungen von Olefinen.

1. Einleitung

Die Entwicklung der Organometallchemie und der Homogenkatalyse während der letzten vierzig Jahre – speziell jener, an der Übergangsmetalle beteiligt sind, – war eng mit der Erkenntnis verknüpft, daß Bildung, Stabilität und Reaktivität von Organometallkomplexen mit den fundamentalen Regeln der Koordinationschemie verstanden werden können^[1]. Diese Regeln müssen daher bei jeder vernünftigen Diskussion von metallorganischen Reaktionen bedacht werden.

Bei der Anwendung dieser Regeln auf Kohlenstoffdonoren muß man berücksichtigen, daß die Mehrheit der Verbindungen, die M-C-Bindungen aufweisen, auch Coliganden mit von Kohlenstoff verschiedenen Donoratomen enthalten. (Oftmals werden diese als „Spectator“-Liganden bezeichnet, obwohl sich ihre Rolle keineswegs nur auf die eines „Zuschauers“ beschränkt.) Unter diesen sind besonders die P-Donoren hervorzuheben. Zwei weitere wichtige Coliganden in der Organometallchemie sind das Hydrid-Ion und CO, letzteres selbst ein C-Donor. Diese beiden Liganden haben bei der Entwicklung von Anwendungen der Organometallchemie in der Synthese wegen ihrer Doppel-

rolle als „Reagentien“ einerseits und als Coliganden andererseits eine zentrale Rolle gespielt.

Lehrbücher zur Organometallchemie und zur Homogenkatalyse^[2] geben sporadische Hinweise auf die Verwendung von N-Donoren. Bislang wurde aber noch kein Versuch unternommen, deren Rolle zu systematisieren, wie dies für P-Donoren schon geschehen ist. Des weiteren fällt auf, daß organische Stickstoffdonoren weitgehend unbeachtet geblieben sind, während Phosphoriganden und deren höhere Homologe viel Aufmerksamkeit auf sich zogen. Infolgedessen wurde eine Vielzahl von Büchern und Übersichtsartikeln publiziert, die deren Koordinationschemie beschreiben^[3]. Das geringe Interesse an N-Donoren mag darauf beruhen, daß Komplexe mit ihnen keine größere Verbreitung in der Synthese gefunden haben. Aus diesem Grund wollen wir hier die Rolle von N-Donoren in den genannten Gebieten vor allem im Vergleich mit der von P-Donoren behandeln.

2. Grundkonzepte der Organometallchemie

Die Organometallchemie befaßt sich mit der Bildung, der Transformation und dem Bruch von M-C-Bindungen, doch da in dieser Übersicht die Rolle der Komplexe mit Stickstoffdonoren besonders betont werden soll, sind im Abschnitt über katalytische Prozesse auch Reaktionen eingeschlossen, die in diesem Sinn nicht metallorganisch sind.

[*] Prof. Dr. A. Togni, Prof. Dr. L. M. Venanzi
Laboratorium für Anorganische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/252-8935

Die Metallzentren, die hauptsächlich zur Sprache kommen werden, sind Übergangs- und Post-Übergangsmetalle, obwohl die Organometallchemie der Lanthanoide und Actinoide gerade sehr intensiv untersucht wird^[4] und auch Organometallverbindungen von einigen Alkali- und Erdalkalimetallen sowie von Bor und Aluminium häufig als Reagentien oder Katalysatoren in den später beschriebenen Reaktionen verwendet werden. Es besteht jedoch kein fundamentaler Unterschied zwischen ihrer Chemie und derjenigen der Übergangs- und Post-Übergangsmetalle: Sie teilen alle ein wesentliches Merkmal, nämlich ihr „koordinatives Verhalten“, auch wenn Bor und Aluminium in Verbindungen häufig an Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen beteiligt sind^[5].

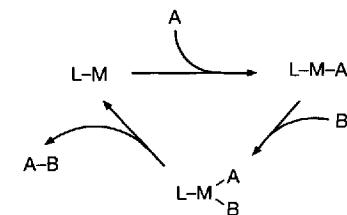
Wie der Titel impliziert, wird sich unsere Übersicht hauptsächlich mit Verbindungen, die Stickstoffdonoren als Coliganden enthalten, und mit deren Organometallchemie befassen. Zu diesem Zweck ist es nützlich, die Hauptmerkmale des koordinativen Verhaltens sowie die Eigenschaften der Kohlenstoffdonoren und der Stickstoffdonoren kurz zusammenzufassen.

2.1. Das koordinative Verhalten

Jedes Atom – allgemein als Zentralatom bezeichnet –, das energetisch tiefliegende Orbitale besitzt, die mit weniger Elektronen besetzt sind, als für die Bildung der maximalen Zahl an konventionellen kovalenten Zwei-Elektronen-Bindungen nötig wären, kann mehr Bindungen eingehen, als seiner „klassischen“ Bindigkeit entspricht. Mit anderen Worten: ein Molekül mit einem solchen Zentralatom ist eine Lewis-Säure. Umgekehrt ist eine Lewis-Säure ein Molekül, das ein Zentralatom obenge nannten Typs enthält, das als „koordinativ ungesättigt“ bezeichnet wird. Diese Eigenschaft ist für uns besonders wichtig,

da viele Lewis-saure Komplexe mit Stickstoffdonoren eine Rolle in katalytischen Prozessen spielen (siehe z.B. Abschnitte 5.6 und 5.7).

Wie später besprochen werden wird, ist die bedeutendste Anwendung von Komplexen mit Stickstoffdonoren die Synthese optisch aktiver organischer Verbindungen. Für die meisten metallorganischen Reaktionen, die hier von besonderem Interesse sind, kann man sich einen Reaktionsweg der Art vorstellen, wie er in Schema 1 dargestellt ist.



Schema 1. Allgemeine Beschreibung metallorganischer und verwandter Reaktionen. L = Coligand oder Coliganden; M = Zentralatom; A, B = metallorganische oder andere Reagentien.

Der oder die mit L bezeichneten Liganden können dabei eine Vielfalt von Funktionen erfüllen:

1. Modulierung der Elektronendichte am Zentralatom M und damit seiner Reaktivität;
2. Blockierung von Koordinationsstellen an M und – daraus folgend – Festlegung der Multiplizität und Symmetrie der Valenzorbitale, die für die metallorganische Reaktion zugänglich sind;
3. Definition der Umgebung, in der die metallorganische Reaktion stattfinden wird.

Des Weiteren spielt die Dynamik der M-L-Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle für erfolgreiche metallorganische Reaktionen. Sie ist offensichtlich mit der Dissoziationsgeschwindigkeit des M-L-Fragments verknüpft: Wenn die Dissoziation sehr



Antonio Togni, geboren 1956 in Roveredo, Schweiz, studierte an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich, wo er 1979 mit dem Diplom abschloß und 1983 bei Luigi Venanzi promovierte. Nach Postdoc-Aufenthalten am California Institute of Technology bei John E. Bercaw, an der Universität von Mailand bei Alberto Albinati und an der ETH trat er 1985 in die Zentralen Forschungslabore der CIBA-GEIGY AG ein, wo er sieben Jahre als Forschungschemiker auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse arbeitete. Zur Zeit ist er als Assistenzprofessor für metallorganische Chemie am Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH tätig. Seine Hauptinteressen sind die Homogenkatalyse und molekulare Materialien.

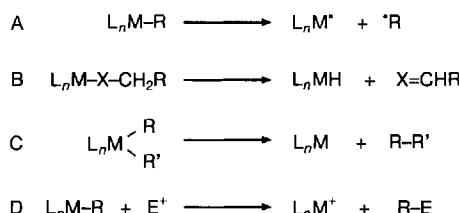


Luigi M. Venanzi, geboren 1927 in Rom, erhielt sein Diplom als Chemiker 1952 an der Universität Kiel. Danach war er in den Butterwick Research Laboratories von ICL Ltd. in der Gruppe von J. Chatt tätig. 1956 wurde ihm an der Universität von Oxford der Titel eines ICI Research Fellow verliehen. Nach seiner Promotion 1958 arbeitete er als Dozent am Laboratorium für Anorganische Chemie derselben Universität und wurde Fellow des Magdalen College, Oxford. 1968 ging er als Professor of Chemistry an die State University of New York in Albany. 1971 wurde er E. I.-du-Pont-Professor und Leiter des Chemistry Departments an der University of Delaware. Seit 1973 ist er Professor für Anorganische Chemie an der ETH in Zürich. Seine Forschungsinteressen reichen von der Homogenkatalyse bis zur Clusterchemie mit einer starken Ausrichtung auf die Koordinationschemie der Metalle der Platingruppe mit mehrzähligen Phosphanen als Liganden.

viel schneller ist als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Bildung von A-B, wird der Ligand L keinen signifikanten Einfluß auf die metallorganische Reaktion ausüben. Eine wichtige Ausnahme von diesem vereinfachten Verhalten sind jedoch jene katalytischen Systeme, in denen eine ligandeninduzierte Beschleunigung beobachtet wird (siehe Abschnitt 5.12.2). Man muß also beim Studium der Rolle eines Coliganden (in unserem Fall eines Stickstoffdonors) nicht nur die Thermodynamik^[6], sondern auch die Kinetik der Komplexbildung zwischen M und L beachten.

Bevor diese Faktoren diskutiert werden, sind ein paar Bemerkungen zu den metallorganischen Schritten einer Reaktionssequenz angebracht. Ein wesentliches Merkmal katalytischer Reaktionen besteht darin, daß ein Teilschritt entweder irreversibel oder nahezu irreversibel ist. Meistens handelt es sich dabei um eine reduktive Eliminierung^[2] wie im letzten Schritt von Schema 1, der die Bildung einer C-H- oder C-C-Bindung zeigt. Des weiteren kann man sich prinzipiell vorstellen, daß dieselbe metallorganische Reaktion mit einer Vielzahl von Coliganden mit verschiedenen Donoratomen möglich ist und daß deren elektronische Natur und Struktur einen oder mehrere Einzelschritte der Reaktion begünstigen oder beeinträchtigen können. Unter der Voraussetzung eines gleichbleibenden Metallzentrums oder eines gleichbleibenden Liganden kann ein gegebener Katalysecyclus durch die Wahl des Liganden bzw. des Metallzentrums mehr oder weniger begünstigt werden.

An diesem Punkt ist es nötig, einen weiteren Aspekt einzuführen, nämlich den der *unerwünschten* metallorganischen Reaktionen. An der Spitze stehen hier jene, die zur Spaltung von M-C-Bindungen und folglich zum Verlust von regio- oder stereochemischer Selektivität führen (Schema 2). Der nucleophile Ersatz eines koordinierten C- σ -Donors ist generell mit seiner Umwandlung in einen π -Donor verbunden. Diese Reaktion ist hier jedoch nicht aufgenommen.

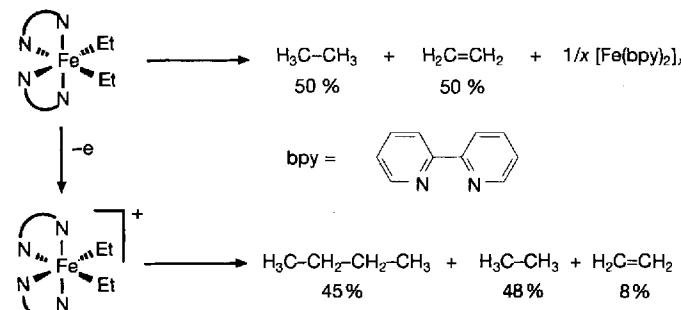


Schema 2. Prozesse, die zum M-C-Bindungsbruch führen: A) homolytische Spaltung [7]; B) β -Wasserstoff-Eliminierung [8]; C) reduktive Eliminierung [9]; D) elektrophiler Angriff auf ein koordiniertes Kohlenstoffatom [10].

Während die Reaktionen B–D in Schema 2 in Katalysecyclen durchaus erwünscht sein können, muß Reaktion A im allgemeinen unterdrückt werden. Darum sollte man keine Metallkomplexe verwenden, bei denen leicht homolytische Spaltungen auftreten können.

Die Leichtigkeit von Spaltungen gemäß A ist abhängig von der Stabilität der entstehenden Fragmente L_nM^* und $^\bullet R$. Die Rolle des metallhaltigen Fragments ist jedoch wegen der Vielfalt der Metallzentren, ihrer Spinzustände und der Anzahl und Art der Coliganden komplexer. Zuallererst muß man berücksichtigen, daß das ungepaarte Elektron des Komplexfragments nach

einem homolytischen Bindungsbruch am Metallzentrum lokalisiert ist. Dadurch wird dessen Oxidationsstufe um eine Einheit erniedrigt. Ein Beispiel für diesen Effekt zeigt Schema 3^[11]. Während beim d⁶-Fe^{II}-Komplex die „normale“ Art der Fe-C-



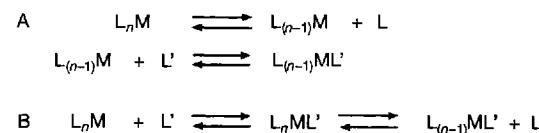
Schema 3. Unterschiedlicher Verlauf der Zersetzung von Dialkyl-Fe^{II}- und -Fe^{III}-Komplexen (β -Wasserstoff-Eliminierung vs. homolytischer Bindungsbruch) [11].

Bindungsspaltung (β -H-Eliminierung) dominiert, läuft beim entsprechenden d⁵-Fe^{III}-Komplex eine radikalische Zersetzung ab.

Generell werden immer dann homolytische Bindungsspaltungen begünstigt sein, wenn der verwendete Metallkomplex in eine andere stabile Form mit dem Metallzentrum in einer um eins niedrigeren Oxidationsstufe übergehen kann. Komplexe mit d⁷-Co^{II} und d⁹-Cu^{II} als Metallzentren sind gute Beispiele für dieses Verhalten. Bei d⁸-Ni^{II}-Komplexen dagegen ist eine homolytische Spaltung nicht üblich^[12]. Aus diesem Grund sollten die für metallorganische Reaktionen bevorzugten Metallzentren eine geradzahlige Elektronenkonfiguration aufweisen wie d⁰, d⁶ (low spin), d⁸ (low spin) und d¹⁰. Es sind jedoch zahlreiche Ausnahmen bekannt (z.B. d⁷-Rh^{II} in Abschnitt 5.5.3 oder d⁵-Fe^{III} in Abschnitt 5.6).

Diese Redoxreaktionen verhindern jedoch nicht die Verwendung von Katalysatorvorläufern mit d⁷- oder d⁹-konfigurierten Metallzentren, da durch Addition eines Organometallreagens eine Reduktion stattfindet, so daß der resultierende Komplex ein Metallzentrum in einer für die Katalyse bestens geeigneten Oxidationsstufe enthält (siehe z.B. den Cobaltkatalysator im Abschnitt 5.2.2). Der Einsatz eines Katalysatorvorläufers mit einem Metallzentrum in der richtigen Oxidationsstufe ist üblicherweise vorzuziehen, weil dann weniger Nebenreaktionen zu erwarten sind.

Jede Betrachtung von Ligandenaustauschreaktionen muß mit einer Bemerkung zu deren Mechanismen beginnen. Diese lassen sich am besten durch die beiden Extremmodelle beschreiben, die in Schema 4 dargestellt sind^[13]. Fehlen spezifische Informationen über eine vorgegebene Ligandenaustauschreaktion, kann



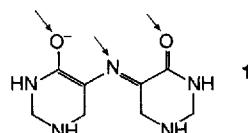
Schema 4. Die Extremmodelle für den Mechanismus von Ligandenaustauschreaktionen. A: dissoziativ; B: assoziativ.

man mit folgenden Verallgemeinerungen vorsichtig argumentieren:

- Bei koordinativ gesättigten Komplexen – speziell bei jenen, deren Zentralatom erstens eine effektive Kernladungszahl (EAN = effective atomic number) von 18 erreicht hat und zweitens eine halbgefüllte d-Schale aufweist – läuft ein Ligandenaustausch am wahrscheinlichsten dissoziativ ab.
- Koordinativ ungesättigte Komplexe, d. h. jene mit EAN < 18, können einen Ligandenaustausch nach einem assoziativen Mechanismus eingehen.

Aus diesen Vereinfachungen wird offensichtlich, daß man nicht immer eine direkte Korrelation zwischen der Geschwindigkeit des Ligandenaustauschs und der thermodynamischen Stabilität eines vorgegebenen ML_n -Komplexes erwarten kann. Bei dissoziativ ablaufendem Ligandenaustausch kann man jedoch annehmen, daß seine Geschwindigkeit eng mit der Stärke der M-L-Wechselwirkungen im ML_n -Komplex zusammenhängt.

Bevor die Faktoren diskutiert werden, die Ligandenaustauschgeschwindigkeiten beeinflussen, ist es sinnvoll, eine Vorstellung davon zu haben, in welcher Größenordnung sich diese Geschwindigkeiten bewegen. Der vollständigste Datensatz existiert für den Austausch von Wasserliganden, für den Werte von 10^{-7} bis 10^9 s^{-1} bestimmt wurden^[14]. Für die hier diskutierte Chemie sind Dissoziationsgeschwindigkeiten mehrzähniger Liganden jedoch eher relevant. Daten für Murexid 1, das unter den gegebenen experimentellen Bedingungen als einfach negativ geladener, dreizähniger Ligand mit den in der Formel mit einem Pfeil bezeichneten Atomen als Donorzentren fungiert, sind in Tabelle 1 aufgeführt^[15]. Sie gelten für Reaktion (a).



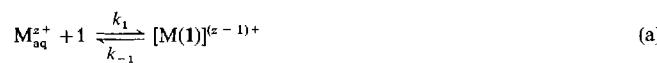
1

Ein weiterer Punkt sollte nicht vergessen werden: Liganden-disproportionierung [Gl. (b)] können leicht auftreten. Offen-

Tabelle 1. Einige Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (a) in 0.1 M KNO_3 bei pH 4.0 und 10 °C.

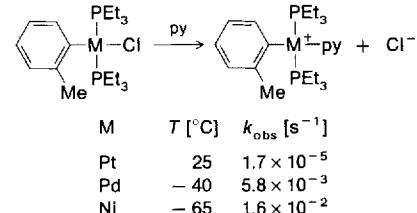
M^{z+}	k_1 [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	k_{-1} [s^{-1}]	M^{z+}	k_1 [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$]	k_{-1} [s^{-1}]
Ca^{2+}	$\geq 6 \times 10^7$	$\geq 1.6 \times 10^5$	In^{3+}	2.0×10^6	50
Sr^{2+}	$> 6 \times 10^7$	$> 6 \times 10^4$	Sc^{3+} [a]	4.8×10^7	1.5×10^3
Mn^{2+}	$\text{ca. } 9 \times 10^6$	$\text{ca. } 7.5 \times 10^4$	Y^{3+} [b]	1.7×10^7	5.5×10^3
Co^{2+}	1.5×10^5	5.1×10^2	La^{3+} [b]	8.6×10^7	3.2×10^4
Ni^{2+}	1.0×10^3	0.41	Gd^{3+} [b]	5.2×10^7	4.3×10^3
Cu^{2+}	1.2×10^8	5.2×10^3	Tb^{3+} [b]	3.0×10^7	3.3×10^3
Zn^{2+}	2.0×10^7	2.0×10^4	Lu^{3+} [b]	1.3×10^7	4.5×10^3
Cd^{2+}	1.1×10^8	7.8×10^3			

[a] Bei pH 3.0 und 12 °C. [b] Bei 12 °C.



Wie man sehen kann, decken auch diese Werte einen sehr großen Bereich ab; für das gleiche Metallzentrum sind sie denen des Wasseraustauschs ähnlich. Mehrere Faktoren beeinflussen diese Geschwindigkeitskonstanten. Die wichtigsten sind Elektronenkonfiguration, Ladung, Größe, Spinzustand, Koordinationszahl und -geometrie des Metallzentrums, Ladung des Komplexes, Art der Coliganden und Art der chemischen Reaktion.

Ein weiterer allgemeiner Punkt betrifft die Kinetik von Substitutionsreaktionen an Übergangsmetallkomplexen: Bei gleicher äußerer Elektronenkonfiguration sind die Reaktionen für Metalle der ersten Übergangsreihe schneller als für die der zweiten und dritten Reihe, wie dies an den Beispielen in Schema 5 ersichtlich ist^[16].



Schema 5. Ligandenaustauschreaktionen mit Pyridin ($[\text{py}] = 6.2 \times 10^3 \text{ M}$) an Ni^{II} - und Pt^{II} -Komplexen [16].

Ein weiterer Punkt sollte nicht vergessen werden: Liganden-disproportionierung [Gl. (b)] können leicht auftreten. Offen-



sichtlich müssen Prozesse dieser Art vermieden werden, weil in solchen Fällen die metallorganische Reaktion an einem Zentrum nicht durch den Stickstoffliganden L beeinflußt werden kann, während das zweite, durch zwei L-Reste fest koordinierte Zentrum für die metallorganische Reaktion vielleicht nicht mehr verfügbar ist. Durch die Verwendung von Stickstoffliganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten können solche Disproportionierungen verhindert werden.

Ein sinnvolle Reaktivität erreicht man am wahrscheinlichsten mit Metall-Ionen, die mittlere Austauschgeschwindigkeiten zeigen, d. h. $k = 10^{-2} - 10^2$. Der untere Grenzwert resultiert aus der Notwendigkeit, daß die katalytische Reaktion innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne ablaufen muß, und der obere soll sicherstellen, daß die Geschwindigkeit der metallorganischen Transformation, die zum Produkt führt, größer ist als die des Ligandaustauschs. Dies sind jedoch lediglich Faustregeln, denn in der Praxis können große Abweichungen auftreten, da die intrinsische Labilität eines gegebenen Metallzentrums auf viele Arten erhöht oder erniedrigt werden kann. Aus diesem Grund kann die Palette der „brauchbaren“ Metallzentren erheblich erweitert werden.

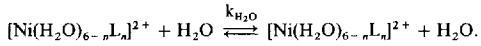
Wenn Stickstoffdonoren als Coliganden verwendet werden, muß ein Problem gelöst werden, das bei Phosphor-Coliganden nicht in Erscheinung tritt. Wie schon bei der Diskussion von Schema 1 ausgeführt wurde, wird der Einfluß des Liganden L sichtbar, wenn der Ligandenaustausch signifikant langsamer ist als die metallorganische Reaktion. Dies ist bei Phosphordonoren der Fall, die zudem den großen Vorteil haben, daß sie den Liganden in *trans*-Position labilisieren. Die labilisierende Wirkung eines gegebenen Liganden auf die anderen M-L-Bindungen im Komplex wurde gründlich untersucht. Uns interessiert hier nur der *trans*-Effekt, d. h. die labilisierende Wirkung eines Liganden auf eine *trans*-ständige M-L-Bindung^[17]. Daten zu diesem Effekt sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Die gebräuchlicheren Donoren, angeordnet nach abnehmendem *trans*-Effekt, und Durchschnittswerte für die Geschwindigkeit des Austauschs des zu ihnen *trans*-ständigen Liganden in einem Pt^{II}-Komplex [13a].

<i>trans</i> -Effekt	Donorligand	$k_{\text{rel.}}$
sehr groß	CO, CH ⁻ , C ₂ H ₄ , PR ₃ ≈ H	ca. 10 ⁵
groß	SC(NH ₂) ₂ , NO ₂ ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , CH ₃ ⁻ , C ₆ H ₅ ⁻	ca. 10 ²
mäßig	Br ⁻ , Cl ⁻	ca. 1
schwach	py, NH ₃ , OH ⁻	ca. 10 ⁻¹

Wie man sieht, kann ein Komplex einen gegenüber Substitution inerten Phosphanliganden und in *trans*-Stellung dazu einen kinetisch sehr labilen Liganden enthalten. Dies ist bei Stickstoffdonoren nicht möglich, weil sie zu den Liganden mit dem schwächsten *trans*-Effekt gehören. Da koordinierte Amine zudem kaum stabilisierend auf die restlichen Liganden wirken (Tabelle 3)^[14], muß man bei Komplexen mit Stickstoff-Coliganden

Tabelle 3. Die Labilisierung von M-OH₂-Bindungen durch koordinierte aliphatische Amine, bestimmt anhand der Selbstaustauschreaktion



Komplex [a]	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ [b]
[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}	3×10^4
[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{2+}	2.5×10^5
[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}	6.1×10^5
[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}	4.4×10^5
[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{dien})]^{2+}	1.2×10^6
[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{trien})]^{2+}	2.9×10^6
[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{tach})]^{2+}	3.8×10^6

[a] en = Ethyldiamin, dien = Diethylentriamin, trien = Triethylentetramin, tach = 1,3,5-Triaminocyclohexan. [b] Bei 25 °C; $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ist definiert als $k_f(6)/k_{\text{obs}}(6-n)$ mit n = Zahl der Stickstoffliganden, k_f = Geschwindigkeitskonstante der Bildungsreaktion.

im allgemeinen labile Metallzentren wählen und einen Weg finden, die Labilität der Metall-Stickstoff-Bindung(en) zu reduzieren, um vernünftige Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten.

Das kann erreicht werden durch die Verwendung mehrzähliger und/oder anionischer Liganden mit einer starren Struktur, die optimal an die Größe des Metallzentrums angepaßt ist (siehe z.B. die mehrzähligen Liganden im Abschnitt 5.12.1). Die geringere Labilität von Chelatsystemen ist bei klassischen Koordinationsverbindungen zur Genüge gezeigt worden. In Tabelle 4 sind einige Daten dazu aufgeführt^[18]. Wie daraus ersichtlich ist,

Tabelle 4. Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten [s^{-1}] von Ni^{II}- und Co^{II}-Komplexen mit ein- und zweizähnigen Stickstoff-Heterocyclen als Liganden. Bedingungen: $T = 25^\circ\text{C}$, pH ≈ 6.0.

Komplex [a]	M = Ni	M = Co
[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{py})]^{2+}	40	8×10^{-2}
[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]^{2+}	5×10^{-5}	6×10^{-2}
[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})]^{2+}	1×10^{-5}	1×10^{-2}

[a] py = Pyridin, bpy = Bipyridin, phen = Phenanthrolin.

sind einzähnige Liganden viel labiler als die entsprechenden zweizähnigen; bei drei- und vierzähligen Liganden werden brauchbare Dissoziationsgeschwindigkeiten sogar erst in saurer Lösung erreicht^[14]. Weil saure Bedingungen bei metallorgani-

schen Reaktionen jedoch nur zum Aufarbeiten verwendet werden, ist es nützlich, eine Vorstellung von der Inertheit chelatisierender Stickstoffliganden in neutralen Lösungen zu haben. So zeigt ein Blick in Tabelle 4, daß die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante für den Komplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})]^{2+}$ nur $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ beträgt, während ihr Wert für den entsprechenden Monopyridinkomplex 40 s^{-1} ist.

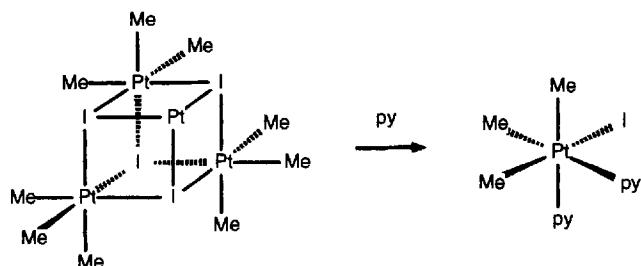
Besonders wichtig für die Übertragung chiraler Information vom Metallkomplex auf das Produkt ist die Starrheit des/der Coliganden. Wie aus den Daten in Tabelle 4 ersichtlich, wird der starre Phenanthrolinligand langsamer ausgetauscht als der flexiblere 2,2'-Bipyridinligand.

Abschließend muß erwähnt werden, daß die Austauschgeschwindigkeiten mehrzähliger Liganden nicht notwendigerweise mit dem Ausmaß des Chiralitätstransfers korrelieren. So kann ein einfacher Prozeß wie das Öffnen und Schließen eines Arms eines mehrzähligen Liganden zu einer Abnahme des Chiralitätstransfers führen, ohne daß sich der Ligand vollständig vom Metall trennt. Insgesamt gesehen, sind makrocyclische und damit verwandte Liganden als Spectator-Liganden besonders wertvoll.

2.2. Charakteristika von Koordinationsverbindungen mit M-C-Bindungen

Weil es eine ganze Reihe unterschiedlicher C-Donoren gibt, sei zunächst angemerkt, daß auch diejenigen, die als Ein-Kohlenstoff-Zentren bezeichnet werden, mit mehr als einem Metallzentrum eine Bindung eingehen und mehr als ein Elektronenpaar für die Bindung verwenden können, falls genügend Elektronen zur Verfügung stehen. Des weiteren können die meisten dieser Donoren auch als Reagenzien in metallorganischen Reaktionen dienen, während einige von ihnen – speziell die Sechs-Elektronen-Donoren wie das Cyclopentadienyl-Anion und Benzol – hauptsächlich als Coliganden dienen („Schutzgruppen“). Dies bedeutet, daß sie einige Koordinationsstellen am Metall blockieren und die verbleibenden „freien“ Koordinationsstellen, die für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen, gut definierte gegenseitige räumliche Beziehungen haben. Darüber hinaus können diese Coliganden eintretende Gruppen und Abgangsgruppen entlang spezieller Pfade dirigieren und einen starken Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des reagierenden Komplexfragments $L_n\text{M}$ haben.

Die stabilsten Organometallverbindungen eines gegebenen Metallzentrums sind jene, bei denen alle energetisch tiefliegenden Orbitale an Bindungen (vorzugsweise Zwei-Elektronen-Bindungen) beteiligt sind. Deshalb liegt beispielsweise PtIMe_3 als Tetramer mit der in Schema 6 gezeigten Struktur vor, kann je-



Schema 6. Die Reaktionen von $[\text{PtIMe}_3]_4$ mit Pyridin (an einem Pt-Atom wurden die Methylgruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen) [19].

doch leicht durch Reaktion mit weiteren Liganden in einen einkernigen Komplex überführt werden. So erhält man durch Umsetzung mit Pyridin den Komplex $[\text{PtIMe}_3(\text{py})_2]$ ^[19]. In beiden Komplexen sind die Platinzentren 18-Elektronen-Systeme mit oktaedrischer Umgebung. Katalysatorvorläufer sind oft Di- oder Oligomere, die erst unter den Reaktionsbedingungen monomer werden (siehe z.B. die Aluminium-Lewis-Säure in Schema 36, Abschnitt 5.6).

Das Fehlen von ungepaarten Elektronen am Metallzentrum einer Koordinationsverbindung impliziert, daß erstens das Metallzentrum eine gerade Zahl an Elektronen besitzen sollte und zweitens der Komplex Low-Spin-Charakter haben, d. h. die maximale Paarung aller verfügbaren Metall-d-Elektronen vorliegen sollte.

Die zweite Anforderung bestimmt die Wahl der Metallzentren und der Liganden. Alle Metallzentren der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe bilden nahezu ausschließlich Low-Spin-Komplexe und sind in Oxidationsstufen mit einer ungeraden Elektronenzahl – im allgemeinen existiert nur eine – relativ instabil, d. h. können leicht reduziert werden. Paramagnetische Organometallverbindungen dieser Elemente sind deshalb selten, weil Kohlenstoffdonoren gute Reduktionsmittel sind.

Da nun aber Komplexe dieser Metallzentren in ihren stabilen Oxidationsstufen kinetisch inert sind (siehe Schema 5), sind für ihre Verwendung als Katalysatoren im allgemeinen von Stickstoff verschiedene Coliganden erforderlich (*trans*-Effekt). Eine wichtige Ausnahme ist das $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ -System, das in Abschnitt 5.1.3 diskutiert wird.

Doch auch ein Metallzentrum aus der ersten Übergangsmetallreihe kann gewählt werden, wenn dabei berücksichtigt wird, daß die Tendenz eines gegebenen Metall-Ions, einen Low-Spin-Komplex zu bilden, im allgemeinen durch zwei Parameter beschrieben werden kann. Der erste, die Spinpaarungsenergie P_T , drückt die für das Metall-Ion ungünstige Energieänderung durch die Spinpaarung aus. Der zweite, die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie Δ , beschreibt die für den Liganden günstige Energieänderung, die ebenfalls aus der Spinpaarung folgt. Werte für diese Parameter sind für einige Metallzentren und Liganden in Tabelle 5 auf-

Tabelle 5. Spinpaarungs- (P_T) und Ligandenfeld-Parameter (Δ oder f) für einige Metall-Ionen M^{z+} in Hexaaquakomplexen sowie für einige Liganden [a].

M^{z+}	Elektro-nenkonf.	P_T [kJ mol ⁻¹]	Δ (H ₂ O) [kJ mol ⁻¹] [a]	X oder L [b]	f
Cr ²⁺	d ⁴	244.3	100.3	Br	0.72
Mn ³⁺		301.6	150.1	Cl	0.78
Mn ²⁺	d ⁵	285.0	0	F	0.9
Fe ³⁺		357.4	0	dmf	0.98
Fe ²⁺	d ⁶	229.1	47.6	H ₂ O	1.00
Co ³⁺		282.6	188	MeNH ₂	1.17
Co ²⁺	d ⁷	250	71.5	NH ₃	1.25
				bpy	1.33
				phen	1.34
				CN	ca. 1.7

[a] $\Delta = f(\text{Liganden}) \cdot g(\text{Zentral-Ion})$; g : siehe Lit. [20]. [b] X = anionischer Ligand, L = neutraler Ligand.

gelistet^[20]. Sie bestätigen, daß die Metall-Ionen der ersten Übergangsmetallreihe eine kleinere Tendenz zur Bildung von Low-Spin-Komplexen zeigen, so daß dafür Coliganden wie Phosphane nötig sind.

Alle d⁶-Low-Spin-Komplexe tauschen jedoch – speziell bei oktaedrischer Koordinationsumgebung – nur langsam aus. Daher sind solche Komplexe mit Stickstoffdonoren in der Homogenkatalyse selten brauchbar. Damit bleiben als wichtigste Klasse die Low-Spin-Komplexe mit Koordinationszahl vier und quadratisch-planarer Struktur oder fünf und quadratisch-pyramidaler bis trigonal-bipyramidaler Struktur.

Eine weitere Gruppe von Metallzentren verdient gesondert erwähnt zu werden, nämlich jene mit einer d⁵-Elektronenkonfiguration wie Mn^{II}. Diese Elektronenkonfiguration ist besonders stabil, und die entsprechenden Komplexe zeigen darum eine brauchbare Reaktivität in homogen katalysierten Reaktionen, obwohl sie sehr labil sind.

Schließlich gibt es noch eine Gruppe von Metallzentren, die besonders nützlich für metallorganische Reaktionen sind, nämlich jene mit d¹⁰-Konfiguration: Cu^I, Ag^I, Au^I; Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}; Ga^{III}, In^{III}, Tl^{III}, Sn^{IV}.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Komplexe mit Stickstoffdonoren und brauchbarer Reaktivität in metallorganischen Reaktionen hauptsächlich unter Low-Spin-Komplexen von Übergangsmetallen mit Koordinationszahl vier oder fünf, unter Komplexen mit d⁵-Metallzentren und unter Komplexen von Post-Übergangselementen gefunden werden können. Der beträchtlich oxophile Charakter der frühen Übergangsmetalle schränkt allerdings deren Verwendung stark ein.

3. Charakteristika von Stickstoffdonoren

Bevor die Koordinationschemie der Stickstoffdonoren detailliert besprochen wird, ist es angebracht, die relative Stärke von M-C-, M-N- und M-O-Bindungen zu diskutieren. Die Metall-Sauerstoff-Bindung wird hier einbezogen, da bei vielen der später diskutierten Reaktionen auch O-Donoren beteiligt sind. Einige repräsentative Werte für M-Y-Bindungsenergien sind in Tabelle 6 zusammengestellt^[21]. Daraus wird ersichtlich, daß M-C-Bindungen schwächer als M-N-Bindungen und diese wieder-

Tabelle 6. Durchschnittliche M-L-Bindungsdissoziationsenthalpien \bar{D} [kJ mol⁻¹] für homoleptische Metallverbindungen ML₄ sowie M-X-Bindungsdissoziationsenthalpien für X = H, C, N [kcal mol⁻¹].

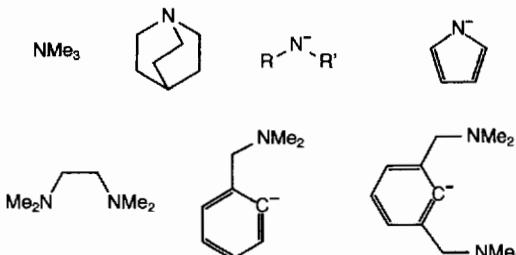
L	ML ₄			M	X-M ⁺		
	Ti	Zr	Hf		H	CH ₃	NH ₂
CH ₃ Bu	188	227	224	Sc	57(2)	59(3)	85(2)
NEt ₂	309	340	367	Ti	54(3)	54(2)	85(3)
O/iPr	444	518	534	V	48(2)	50(2)	73(2)
F	586	648	665	Fe	50(2)	58(2)	67(12)
				Co	47(2)	49(4)	62(2)
				Ni	40(2)	45(2)	56(5)

um schwächer als M-O-Bindungen sind^[22]. Obwohl für verschiedene Arten von Komplexen deutliche Abweichungen von den Daten in Tabelle 6 zu erwarten sind, haben diese dennoch eine gewisse Aussagekraft.

Die Palette von Liganden mit Stickstoffdonoren ist umfangreicher als die für andere Elemente: Man muß sich lediglich daran erinnern, wie verschiedenartig die organische Stickstoffchemie ist und daß die meisten dieser Verbindungen potentielle

Donoren sind. Dagegen gibt es in der Anorganischen Chemie nur sehr wenige Moleküle oder Ionen, die an Metallzentren über ein Stickstoffatom binden. Aus diesem Grund werden im folgenden nur Liganden der ersten Gruppe diskutiert.

Eine geeignete Klassifizierung von Stickstoffdonoren kann auf der Hybridisierung dieses Atoms beruhen, d. h. sp^3 , sp^2 und sp . Einige typische Verbindungen mit sp^3 -Stickstoffatomen sind in Schema 7 zusammengestellt. Im allgemeinen sind Komplexe mit



Schema 7. Einige Stickstoffdonoren mit tertiärem, sp^3 -hybridisiertem N.

Stickstoffdonoren, die N-H-Bindungen aufweisen, für metallorganische Reaktionen nicht geeignet, weil das/die H-Atom(e) am koordinierten Stickstoffatom genügend sauer ist/sind, um mit einem Nucleophil zu reagieren. Aus diesem Grund sind die üblichen Stickstoffdonoren mit N-H-Bindungen in Schema 7 nicht eingeschlossen. Des weiteren sind koordinierte Stickstoffatome mit freien Elektronenpaaren leicht elektrophil angreifbar. Die in Schema 7 aufgeführten „Stickstoff-Anionen“ jedoch zeigen eine breite und brauchbare Koordinationschemie, speziell wenn das Stickstoffatom an ein sp^2 -Kohlenstoffatom gebunden ist.

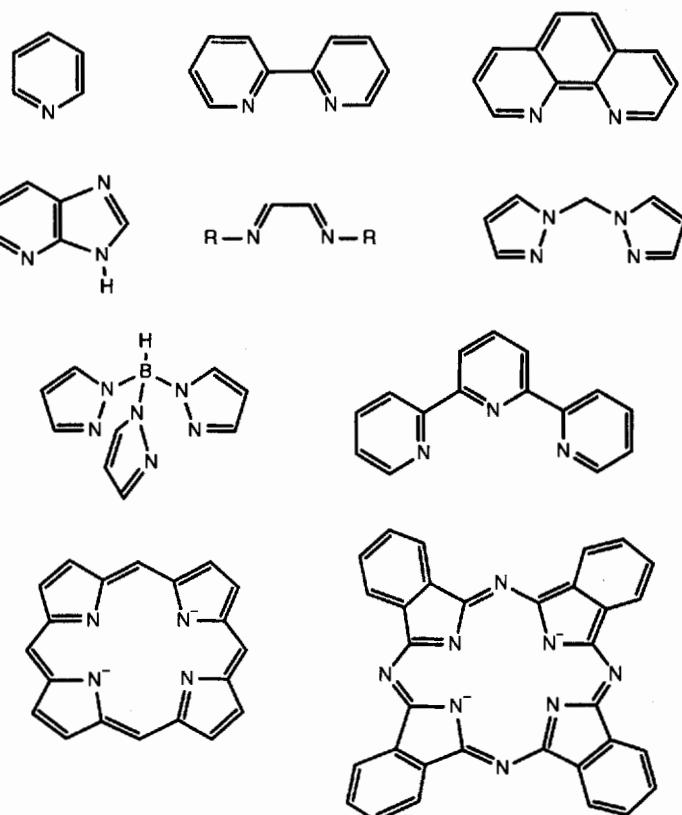
Von besonderem Interesse sind viele Naturstoffe, die tertiäre Stickstoffatome enthalten, z.B. die Alkalioide. Von ihnen sind bereits einige erfolgreich in der enantioselektiven Synthese organischer Verbindungen verwendet worden (siehe z.B. Abschnitt 5.11 und 5.12.2).

Liganden mit sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen (speziell wenn diese Teil eines aromatischen Systems sind) zeigen eine breite Koordinationschemie. Einige repräsentative Beispiele solcher Liganden sind in Schema 8 zusammengefaßt. Auch mit Donoren dieser Art ist eine viel breitere und brauchbarere Koordinationschemie möglich, wenn es sich um zwei- oder dreizähnige Liganden handelt. Die Verwendung solcher Liganden in der asymmetrischen Katalyse erfordert aber die Anwesenheit stereogener Substituenten.

Das Vorhandensein von C-N- und C-C-Doppelbindungen in diesen Molekülen macht sie anfällig für weitere Reaktionen wie nucleophilen Angriff oder auch Hydrierung. Dies gilt besonders für Schiffsche Basen.

Die einzige Klasse organischer Stickstoffdonoren mit sp -hybridisiertem N-Atom sind die Nitrile. Sie dienen hauptsächlich als labile Liganden, die durch geeignete Reagentien ersetzt werden. Darüber hinaus sind koordinierte Nitrile ziemlich leicht nucleophil angreifbar.

Wie zu erwarten war, unterscheiden sich die Elektronendonor-Eigenschaften von Stickstoff- und Phosphorliganden deutlich. Eine genaue Beurteilung der relativen Donor-Eigenschaften von N- und P-Liganden sowie von verwandten Liganden mit anderen Donoratomen ist jedoch schwierig. Das am meisten



Schema 8. Einige Stickstoffdonoren mit sp^2 -hybridisiertem N.

verwendete Kriterium, um die relativen Donor-Eigenschaften von N-Liganden zu vergleichen, ist deren pK -Wert. Dieser bezieht sich jedoch auf wäßrige Lösungen. Ein sinnvoller Vergleich für organische Lösungen ist damit selten möglich, weil Solvationseffekte die tatsächlichen elektronischen Beiträge überdecken können. Zudem sind pK -Werte von Verbindungen, die in Wasser schwerlöslich sind, nicht verfügbar.

Ein anderes nützliches Kriterium für den Vergleich der Donorfähigkeit von Liganden ist das erste Ionisierungspotential des Donoratoms. Doch auch diese Werte können nur qualitativ verwendet werden, da sich das Entfernen eines Elektrons von der Bildung einer dativen Bindung sowohl konzeptionell als auch quantitativ unterscheidet. Dies gilt besonders, weil der erste Prozeß nicht, der zweite jedoch sehr wohl durch sterische Effekte beeinflußt wird. Daraus folgt, daß jede Betrachtung der relativen Stabilität von Metall-Ligand-Bindungen im allgemeinen und Metall-Stickstoff-Bindungen im speziellen mögliche sterische Wechselwirkungen in Betracht ziehen muß. Solche Wechselwirkungen sind für Phosphordonoren von Tolman mit dem Kegelwinkel θ_p erfolgreich parameterisiert worden. Einige Werte für diesen Winkel sind in Tabelle 7 aufgeführt^[23]. Die ent-

Tabelle 7. Tolmans Kegelwinkelwerte für Phosphordonoren, θ_p [23 a], und die entsprechenden Werte θ_N für Stickstoffdonoren [23 b].

Ligand	θ_p [°]	θ_N [°]
EH ₃	87	94
EMe ₃	118	132
EEt ₃	132	150
EPPh ₃	145	166

sprechenden Werte θ_N für Stickstoffdonoren wurden erst kürzlich beschrieben^[23b]. Wie man sieht, sind diese Werte ein wenig größer als die der korrespondierenden P-Donoren, wobei der Unterschied bei größeren Liganden deutlicher ist.

Tolman hat darüber hinaus einen Satz von Werten für einen „elektronischen Parameter“ v_p bestimmt, der die relative Donorkapazität eines nicht durch sterische Effekte verzerrten Phosphanliganden ausdrückt^[23]. Wiederum scheint eine analoge Datensammlung für Stickstoffliganden nicht zu existieren. In diesem Fall können jedoch die Stickstoffdaten wegen der unterschiedlichen Natur von M-P- und M-N-Bindungen (für M-N hauptsächlich σ -Typ, für M-P σ - und π -Typ) nicht aus den Phosphordaten abgeschätzt werden.

Im Zusammenhang mit der Stabilität von Metall-Stickstoff-Bindungen und dem Einfluß sterischer Effekte sollten auch die Daten erwähnt werden, die von H. C. Brown et al. erhalten wurden (wichtig für Reaktionen, die durch Oxazaborolidine katalysiert sind; siehe Abschnitte 5.5.5, 5.6 und 5.7)^[24]. Sie sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Bindungsdissoziationsenergien [kcal mol⁻¹] für Trimethylboran-Addukte von Aminen bei 100 °C.

Verbindung	ΔG	ΔH	ΔS
Me ₃ B – NH ₃	-1.134	13.75	0.040
Me ₃ B – NH ₂ Me	2.472	17.64	0.041
Me ₃ B – NHMe ₂	2.885	19.26	0.044
Me ₃ B – NMe ₃	0.557	17.62	0.046
Me ₃ B – NET ₃		ca. 10.0	
Me ₃ B – Chinuclidin	2.916	19.94	0.046

Wenn man abschließend nur die Stickstoffliganden betrachtet, die für die Organometallchemie wichtig sind, kommt man zu dem Schluß, daß Stickstoffatome in Donormolekülen in der Koordinationschemie, wie in anderen Zweigen der Chemie, starke Bindungen zu Metallzentren bilden können, deren Stärke größtenteils von deren σ -Kovalenz mit einem möglicherweise signifikanten Beitrag durch den ionischen Charakter der Bindung selbst abhängt. Doch auch π -Wechselwirkungen sind möglich bei Liganden mit sp²-hybridisierten Stickstoffatomen, und π -Rückbindung, speziell zwischen Stickstoff-Heterocyclen und Metallzentren, wurde häufig herangezogen, um eine Vielzahl von Beobachtungen zu erklären. Während jedoch ihr Auftreten außer Frage steht, ist das Ausmaß, in dem sie die chemischen Eigenschaften einer gegebenen Verbindung bestimmt, kontrovers weil ihr Einfluß auf den Grundzustand wahrscheinlich klein ist.

Zusammenfassend gelangt man zu folgenden Verallgemeinerungen, die allerdings mit Vorsicht angewendet werden sollten:

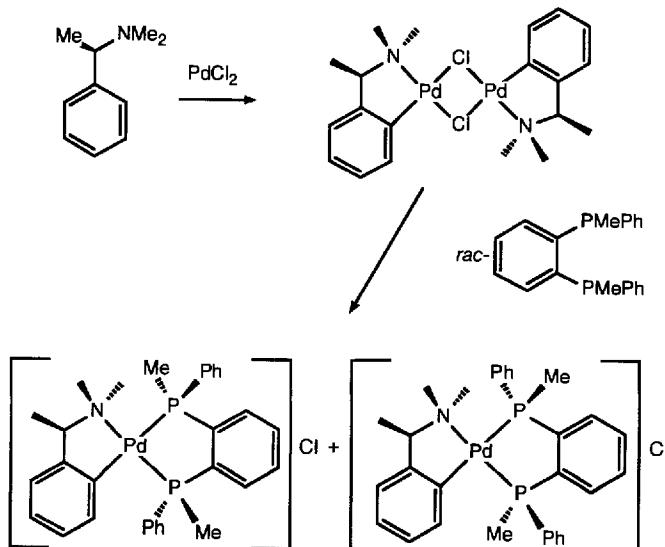
1. Donor-Acceptor-Bindungen unter Beteiligung von Stickstoffdonoren sind im allgemeinen ziemlich stark. Ihre Stärke ändert sich, anders als bei solchen mit Phosphordonoren, meist nicht drastisch, wenn das Metallzentrum bei gleichbleibender Ionenladung ausgetauscht wird. Daraus folgt, daß Stickstoffdonoren mit den Übergangsmetallen der ersten Reihe, denen der inneren Übergangsreihen sowie mit einigen Post-Übergangsmetallen stärkere Bindungen bilden als die verwandten Phosphordonoren („A“- vs. „B“-Charakter, „harte“ vs. „weiche“ Donoren).

2. Die Stärke von M-N-Bindungen wird viel stärker durch sterische Effekte beeinflußt als die von M-P-Bindungen.
3. Stickstoffdonoren sind im allgemeinen nicht so effizient in der Bildung von Low-Spin-Komplexen. Dies hat zur Folge, daß die erhaltenen Spezies thermodynamisch weniger stabil und kinetisch labiler sind als ihre Low-Spin-Analoga mit Phosphordonoren.

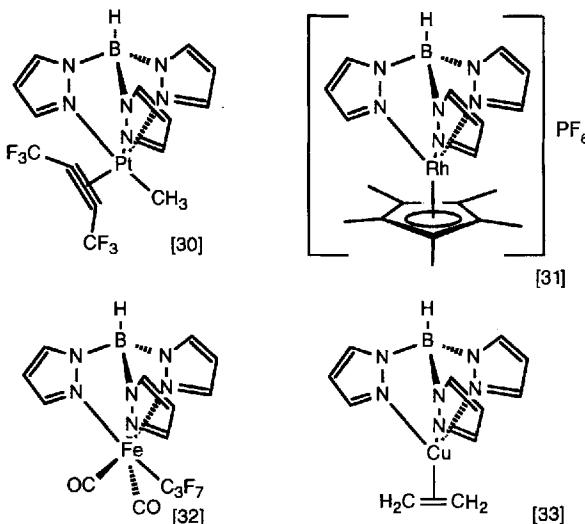
Als Konsequenz dieser Rahmenbedingungen ergibt sich, daß robuste Komplexe mit Stickstoffliganden im allgemeinen solche mit zwei-, drei- oder vierzähligen, oft makrocyclischen Liganden mit sp²-hybridisierten N-Atomen sind. Daher enthalten die im folgenden Abschnitt beschriebenen metallorganischen Verbindungen meist Stickstoffdonoren der oben genannten Verbindungstypen als Coliganden.

4. Organometallkomplexe mit Stickstoffdonoren

Viele Liganden in Organometallkomplexen enthalten Doppel(C=X) oder Dreifachbindungen (C≡Y), wobei X und Y Kohlenstoff- oder andere Atome sind, und in den Komplexen kann π -Rückbindung signifikant zur gesamten M-L-Bindungsstärke beitragen. Stickstoffdonoren bilden jedoch π -Bindungen nicht in signifikantem Ausmaß. Aus diesem Grund ist die Stärke von M-C-Bindungen in Gegenwart dieser Liganden direkt mit der Elektronendichte am Metallzentrum verknüpft. Das lediglich vereinzelte Vorkommen von Organometallverbindungen mit Stickstoff-Coliganden ist daher nicht überraschend. Es gibt jedoch zunehmend Anzeichen dafür, daß Organometallkomplexe der Art [MR_n(L^N)_m] (L^N = Stickstoffdonor-Ligand) leicht entstehen. In vielen Fällen konnten sie isoliert werden, sogar wenn das Metallzentrum zur zweiten oder dritten Übergangsmetallreihe gehört. Besonders lehrreiche Beispiele sind [PdXMe₃(NN)] (X = Halogen; NN = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin oder bpy)^[25] und das [Os^{II}(NH₃)₅]-System, das im Abschnitt 5.13 beschrieben wird. Zudem werden Stickstoffdonoren zusammen mit Phosphor- und Kohlenstoffdonoren häufig als Teil eines



Schema 9. Die Bildung optisch aktiver Pd^{II}-Komplexe mit C,N-Donoren und deren Verwendung für die Trennung von racemischen Mischungen über diastereomere Komplexe [28a].



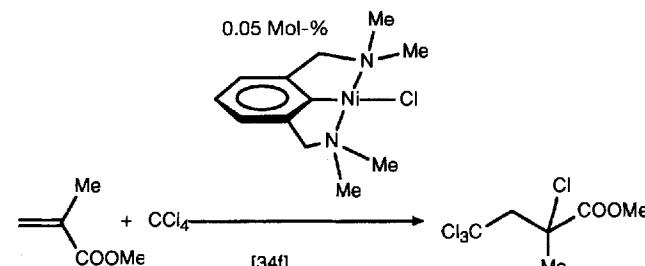
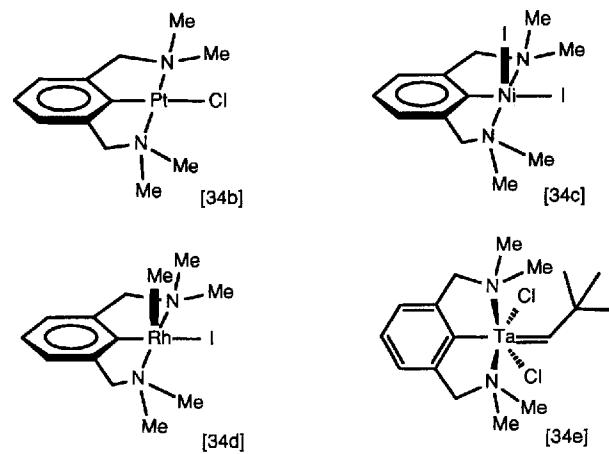
Schema 10. Beispiele von Organometallkomplexen mit dem Tris(pyrazolyl)-boratliganden [30–33].

chelatisierenden System verwendet. Die Organometallchemie eines P,N-Donors unterscheidet sich nicht wesentlich von der eines P,P-Donors. Es wurden jedoch einige interessante Unterschiede in der Reaktivität, einschließlich des katalytischen Verhaltens, beschrieben^[26]. C,N-Donoren wiederum spielen in der Organometallchemie eine bedeutende Rolle, zum einen wegen ihrer raschen Bildung durch Cyclometallierungsreaktionen^[27], zum anderen, weil optisch aktive cyclometallierte Verbindungen für die Trennung von racemischen Mischungen (im allgemeinen von Phosphanen, siehe Schema 9) nützlich sind^[28].

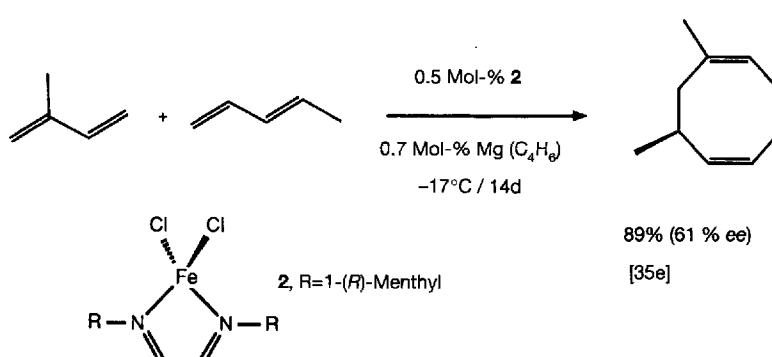
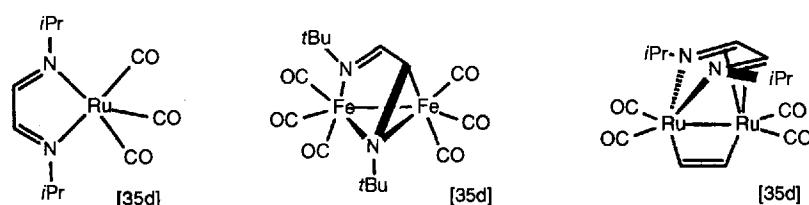
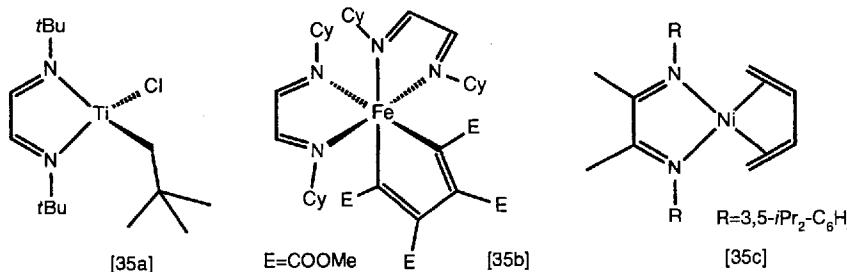
Viele Organometallverbindungen mit Stickstoffdonoren wurden durch Verwendung von Pyrazolylboratliganden erhalten^[29]. Eine repräsentative Auswahl an Verbindungen dieser Art ist in Schema 10 gezeigt^[30–33].

Bemerkenswert ist auch die Organometallchemie, die auf Komplexen mit dreizähnigen N,C,N-Liganden beruht (Schema 11)^[34], und diejenige von Komplexen mit 1,4-Diaza-1,3-dienen, von denen einige in Schema 12 gezeigt sind^[35].

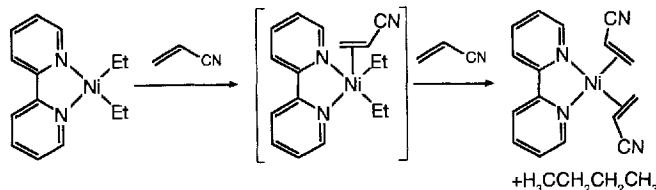
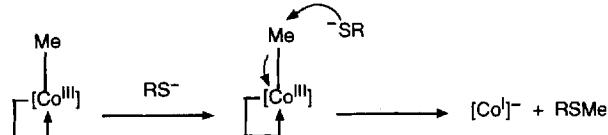
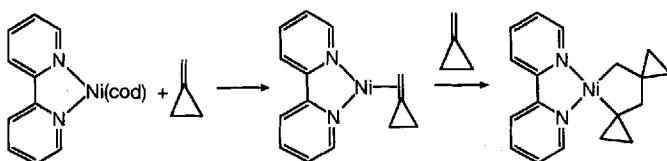
Ein gemeinsames Charakteristikum von Organometallverbindungen mit Stickstoffliganden ist offensichtlich: Sie sind in der Regel sehr reaktiv. Beispiele dafür enthält Schema 13^[16]. Der elektronenziehende Effekt koordinierter Alkene wird schön durch die Reaktion des Komplexes $[\text{NiEt}_2(\text{bpy})]$ illustriert: Mit Acrylnitril bildet dieser Komplex ein relativ stabiles Addukt mit fünfach koordiniertem Ni. Die Zugabe von Acrylnitril im Überschuß führt dagegen zur sauberen reduktiven Eliminierung von Butan unter Bildung des korrespondierenden Bis(olefin)- Ni^0 -Komplexes^[36b].



Schema 11. Einige Komplexe mit van Kotens Zangenligand und eine durch einen solchen Komplex katalysierte Reaktion [34].

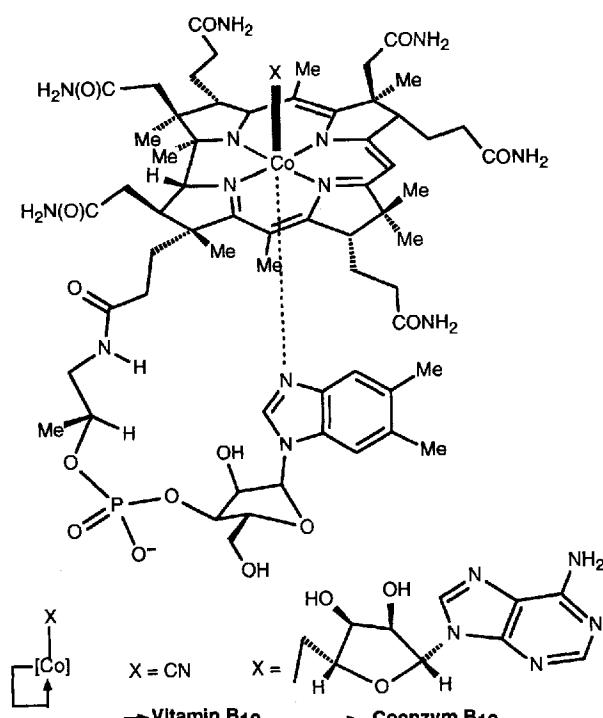


Schema 12. Einige Übergangsmetallkomplexe mit 1,4-Diaza-1,3-butadienen und eine durch einen solchen Komplex katalysierte Reaktion [35]. Cy = Cyclohexyl.



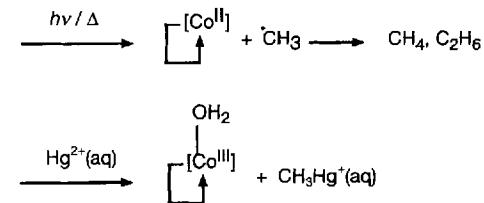
Schema 13. Reaktionen von metallorganischen (bpy)Ni^{II}-Komplexen mit Olefinen [36].

Sogar in einem sehr kurzen Überblick über die Organometallchemie mit Stickstoffdonoren darf die breitgefächerte und faszinierende Chemie von Vitamin B₁₂, seinem Coenzym (Schema 14) und der Cobalamine nicht fehlen. Für ein tieferes



Schema 14. Vitamin B₁₂ und sein Coenzym.

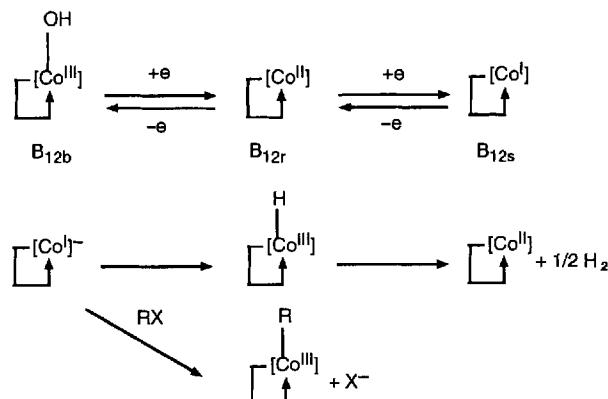
Verständnis der Chemie dieser Systeme müssen wir auf speziellere Übersichten verweisen, z.B. Lit.^[37a], doch zwei Aspekte der Koordinationschemie, die sich aus publizierten Arbeiten ergeben, könnten auch in einigen katalytischen Systemen, die für die organische Synthese verwendet werden, wichtig sein^[37b] und sollen deshalb hier erwähnt werden. Der erste betrifft die Art, wie Co-C-Bindungen in solchen Verbindungen gespalten werden. Dies ist in Schema 15 dargestellt^[38]. Je nach Reagens treten alle in Abschnitt 2.1 beschriebenen Spaltungsarten auf; ihre Aktivierungsenergien sind dabei ähnlich. Der zweite betrifft die



Schema 15. Ablauf der Co-C-Bindungsspaltung im B₁₂-System durch nucleophilen Angriff, Erhitzen oder Bestrahlung und elektrophilen Angriff.

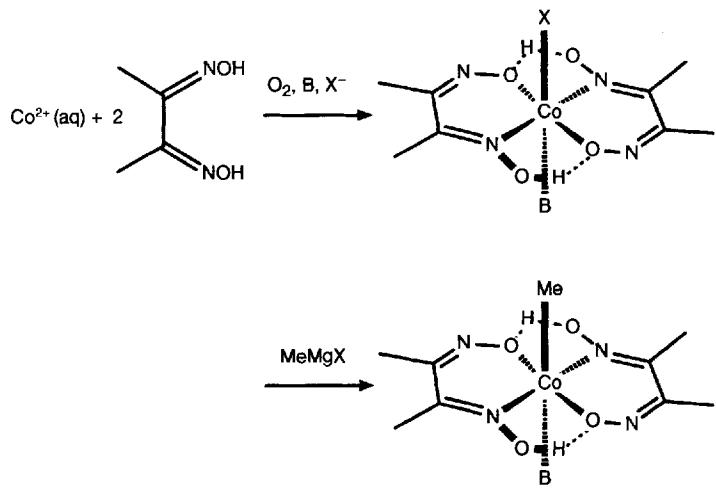
Oxidationsstufe des Cobaltatoms. Eine Zusammenfassung der Elektronentransferprozesse ist in Schema 16 gezeigt^[38].

Wegen der komplexen Struktur von Vitamin B₁₂ und seinen Coenzym haben Koordinationschemiker viel Zeit in die Ent-



Schema 16. Änderungen der Co-Oxidationsstufe im B₁₂-System.

wicklung und Untersuchung von Modellsystemen investiert. Das einfachste, aber nicht das schlechteste Modell für B₁₂-Systeme sind die in Schema 17 gezeigten Cobalamine^[38].



Schema 17. Cobaloxime, Modelle für das B₁₂-System (B = z.B. Pyridin).

5. Homogenkatalyse durch Komplexe mit Stickstoffliganden

5.1. Einleitende Bemerkungen

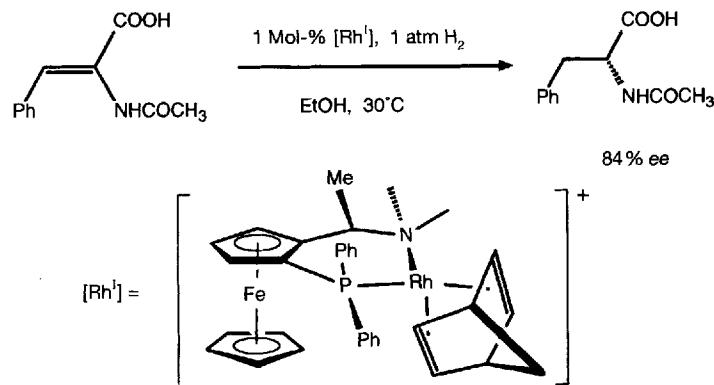
In den letzten Jahren wurde das Interesse an Stickstoffliganden in der Homogenkatalyse zunehmend größer. Besonders optisch aktive, chelatisierende Stickstoffliganden waren für die Entwicklung der asymmetrischen Katalyse wichtig. Die N-Liganden sind in solchen Fällen oft Aminosäurederivate und darum aus dem Chiral Pool zugänglich^[39]. Die folgende Diskussion von Reaktionen, die durch Komplexe mit N-Liganden katalysiert werden, ist nach Reaktionstypen gegliedert, da so Vergleiche (z.B. mit Phosphanliganden in denselben Reaktionen) und das Aufinden neuer Möglichkeiten und Trends möglich sein sollten. Da systematische Studien über die Bedeutung von N-Liganden z.B. gegenüber P-Liganden für eine gegebene Reaktion ebenso fehlen wie koordinationschemische Begründungen für den bevorzugten Einsatz von N-Liganden, beruht ihre Verwendung mehr auf einer Ad-hoc-Basis. Auch Studien über den Einfluß der Basizität, der sterischen Hinderung und der elektronischen Eigenschaften einer bestimmten Klasse von Stickstoffliganden auf die katalytischen Eigenschaften des entsprechenden Komplexes existieren nicht. Für Phosphanliganden dagegen sind solche „theoretischen“ Sichtweisen gut etabliert (z.B. das Konzept des Kegelwinkels^[23] oder der gut definierte elektronische Einfluß von Substituenten am Phosphoratom auf die Reaktivität) und werden oft in der Diskussion von Katalyseresultaten angewendet. Obwohl Stickstoffliganden in der Homogenkatalyse noch nicht sehr lange eine Rolle spielen, sind schon ziemlich viele Arbeiten erschienen, so daß eine vollständige Darstellung in dieser Übersicht nicht möglich ist. Deshalb sollen hier nur die bedeutendsten und/oder neuesten Beispiele besprochen werden.

5.2. Asymmetrische Hydrierungen und Reduktionen

5.2.1. Wasserstoff als Reduktionsmittel

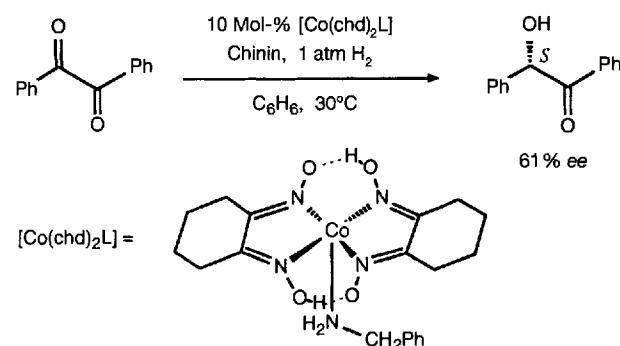
Asymmetrische Hydrierungen, die durch Rhodiumkomplexe mit chiralen, chelatisierenden Diphosphanen als Liganden katalysiert werden, waren sehr erfolgreich und gehören zu den klassischen Beispielen gut etablierter katalytischer Methoden^[40]. Vielleicht wurden gerade deshalb die Stickstoffliganden eher vernachlässigt. Eine Ausnahme sind die gemischten P,N-Ferrocenyliliganden von Cullen et al., die Enantioselektivitäten bis zu 84 % in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Acetamidozimtsäure ergeben (Schema 18)^[41]. Eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen des Katalysator-Vorläufers [Rh]^I als PF₆-Salz zeigte, daß der Ligand das Rhodiumatom chelatisierend koordiniert^[41a], die Selektivität und Aktivität scheint jedoch durch das Phosphorende bestimmt zu werden: Der Ersatz der PPh₂-Gruppe durch eine PtBu₂-Gruppe führte zu einem aktiveren Katalysator, der Produkte der umgekehrten absoluten Konfiguration liefert^[41b]. Alle diese Katalysatoren sind jedoch weniger aktiv als jene mit chelatisierenden Diphosphanen als Liganden.

Ein vollkommen anderes Katalysatorsystem wurde von Ohgo, Takeuchi et al. für die Hydrierung von Benzil zu Benzoin ent-



Schema 18. Asymmetrische Hydrierung, katalysiert durch einen Rh^I-Komplex [41].

wickelt^[42]: Mit chiralen Bis(glyoximato)-Co^{II}-Komplexen in Gegenwart optisch aktiver Aminoalkohole (z.B. Chinin) als Cokatalysatoren wurden Enantioselektivitäten bis 61 % ee erreicht (Schema 19). Mit diesem System lassen sich auch Acetamido-



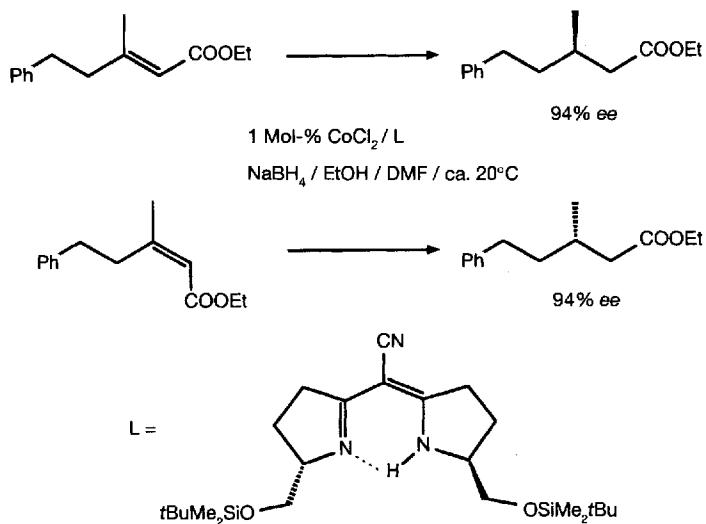
Schema 19. Asymmetrische Hydrierung, katalysiert durch Bis(glyoximato)-Co^{II}-Komplexe mit Chinin als Cokatalysator [42].

acrylsäurederivate, allerdings mit viel geringerer Enantioselektivität (bis 20 % ee), hydrieren. Der axiale Ligand im Katalysatorvorläufer (typischerweise ein Amin oder ein tertiäres Phosphan) scheint dabei nur einen geringen Einfluß auf die Effizienz des Katalysators zu haben, während sich ein höherer Wasserstoffdruck günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Obwohl die Details dieser Reaktion noch immer unklar sind, lassen sich einige interessante mechanistische Aspekte erkennen: Der chirale Cokatalysator Chinin scheint nicht direkt an das Cobaltzentrum gebunden zu sein. Als Erklärung für den stereodifferenzierenden Schritt wurde eine Wechselwirkung des Cokatalysators in der zweiten Koordinationsphäre mit dem koordinierten Substrat herangezogen; ein Elektronentransfer scheint an der Substrat-Hydrierung beteiligt zu sein^[42a]. Die Möglichkeit, daß der eigentliche Katalysator ein Co^I-Komplex sein könnte, wurde nicht in Betracht gezogen.

5.2.2. Borane als Reduktionsmittel

In den vergangenen Jahren wurden im Arbeitskreis von Pfaltz chirale, chelatisierende Semicorrinliganden entwickelt und für einige asymmetrische, homogen katalysierte Reaktionen verwendet

(siehe auch Abschnitte 5.5 und 5.11). Solche mono-anionischen Liganden sind leicht aus Pyroglutaminsäure zugänglich und bilden durchkonjugierte Chelat-Sechsringe mit C_2 -Symmetrie^[43]. Die enantioselektive Reduktion α,β -ungeättigter Ester mit NaBH_4 in Ethanol/Dimethylformamid (DMF) wird durch Co^{II} -Salze in Gegenwart des in Schema 20 gezeigten Liganden effizient



Schema 20. (Semicorrinato)-CoI-katalysierte asymmetrische Reduktion α,β -ungeättigter Ester mit NaBH_4 [44].

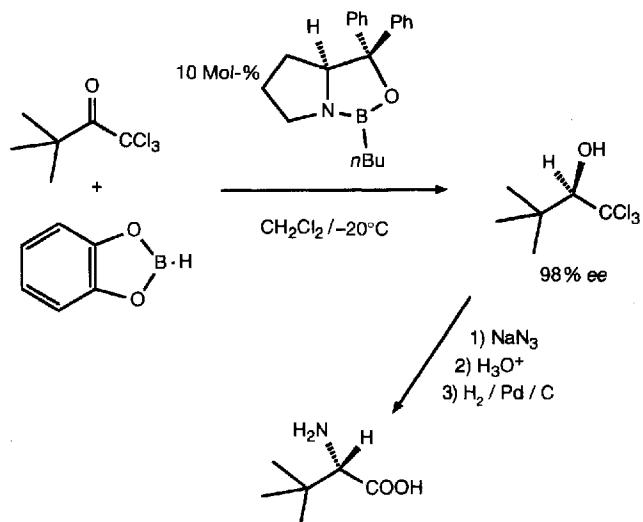
katalysiert. Die Enantioselektivitäten erreichen 94% ee. Dabei ergibt die isomere Konfiguration an der Doppelbindung Produkte mit entgegengesetzter absoluter Konfiguration. Nicht-aktivierte Olefine werden nicht reduziert^[44]. Der aktive Katalysator, der *in situ* aus CoCl_2 und dem Liganden gebildet wird, ist vermutlich eine Co^I -Spezies.

Chirale β -Aminoalkohole, die hauptsächlich aus α -Aminosäuren erhalten werden, reagieren mit BH_3 (meistens als THF-Addukt verwendet) zu 1,3,2-Oxazaborolidinen^[45]. Diese Verbindungen sind ebenfalls effiziente und hochselektive Katalysatoren für die Reduktion von Ketonen mit $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{THF}$ oder $\text{S}(\text{CH}_3)_2$). Itsuno et al.^[46] waren 1981 die ersten, die die Verwendung solcher Borolidine als stöchiometrische Reduktionsmittel beschrieben haben. Derselbe Arbeitskreis untersuchte auch Anwendungen von Oxazaborolidinen in der Katalyse^[47]. Die dabei entwickelte Methodik wurde in den vergangenen Jahren von mehreren anderen Gruppen genutzt^[48–53]. Schema 21 zeigt ein typisches Beispiel. Eine detaillierte Samm-

lung der verfügbaren Daten findet man in einer 1992 erschienenen Übersicht von Wallbaum und Martens^[45].

Oxazaborolidine sind einzigartig, weil sie ein Lewis-saures und ein Lewis-basisches Zentrum nebeneinander enthalten und nach dem von Corey et al. vorgeschlagenen Modell^[54] sowohl die Carbonylfunktion des Substrats als auch das Boran aktivieren können. Dieses Modell, das die Voraussage der absoluten Konfiguration des gebildeten sekundären Alkohols ermöglicht, wurde inzwischen sowohl durch die Röntgenstrukturanalyse des in Schema 21 gezeigten BH_3 -Adduks^[54] als auch durch quantenmechanische Rechnungen^[55] bestätigt.

Die Reduktion von Trichlormethylketonen mit Brenzcatechinboran eröffnet eine allgemeine und hochselektive Methode zur Herstellung von α -Aminosäuren (Schema 22)^[56]. Inzwi-

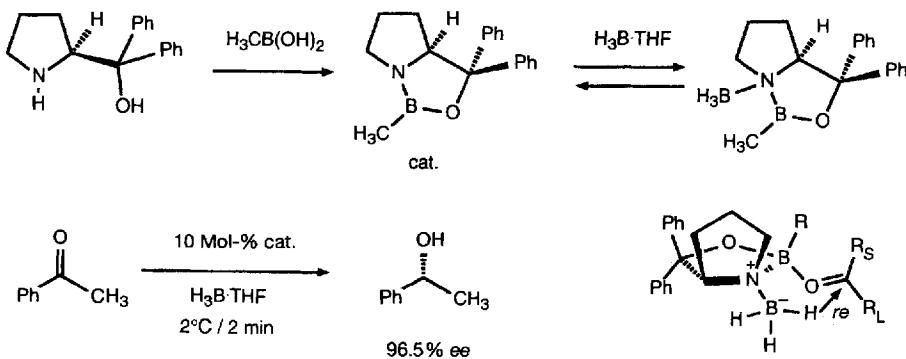


Schema 22. Synthese von α -Aminosäuren über die asymmetrische Reduktion von Trichlormethylketonen [56].

schen wurde die Oxazaborolidin-Methode auch auf die Reduktion von Ketimininen ausgedehnt^[57]. Die optischen Ausbeuten sind dabei im allgemeinen geringer als jene, die bei der Reduktion von Ketonen erreicht werden, und auch geringer als jene der entsprechenden stöchiometrischen Reaktionen.

5.3. Asymmetrische Transfer-Hydrierung

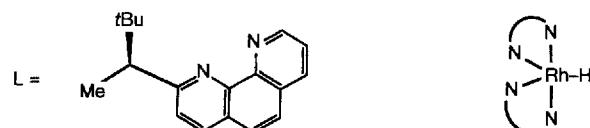
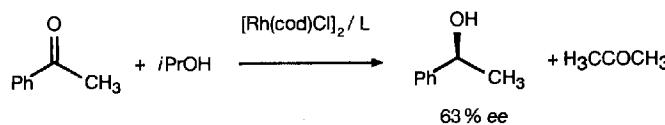
Chirale Stickstoffliganden wurden in asymmetrischen Wasserstoffübertragungen häufiger und erfolgreicher verwendet^[58] als



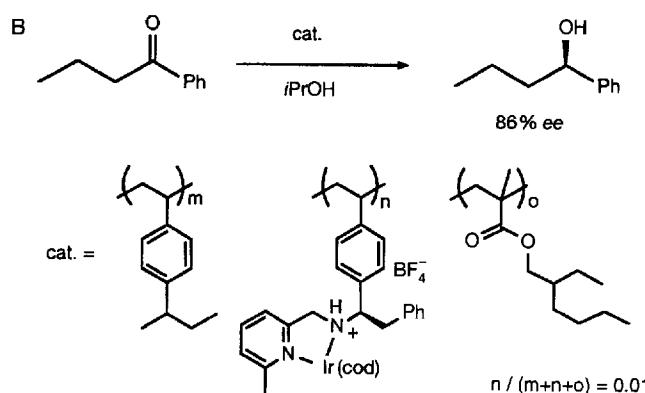
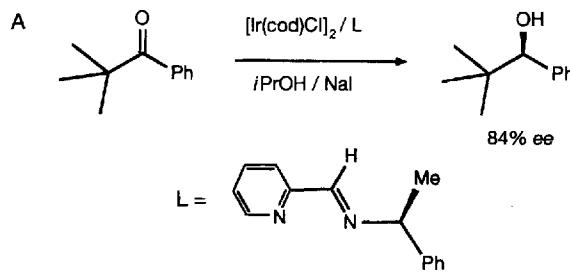
Schema 21. Bildung eines 1,3,2-Oxazaborolidins und dessen Verwendung als Katalysator für die enantioselektive Reduktion von Ketonen mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ [54]. Unten rechts ist das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse gezeigt.

in Hydrierung mit H_2 . Dies spiegelt die Kompatibilität des Stickstoff-Donoratoms mit den mechanistischen Besonderheiten dieser Reaktion wider. In einer typischen Wasserstoffübertragung besteht die Koordinationsphäre des Metallzentrums aus harten Donorliganden (z.B. Stickstoffliganden und Alkoxygruppen), und eine Änderung der formalen Oxidationsstufe des Metallzentrums muß nicht in Betracht gezogen werden^[58].

Rhodiumkatalysatoren mit chiralen Bipyridin- oder Phenanthrolin-Derivaten als Liganden wurden von Mestroni et al. verwendet^[59]. Bei diesen planaren Liganden können stereogene Gruppen nur in peripheren Regionen eingeführt werden. Dort ist ihr Einfluß aber ziemlich gering; entsprechend niedrig sind die erreichten Selektivitäten. Die Wahl des rhodiumhaltigen Katalysatorvorläufers, $[Rh_2(1,5\text{-cyclooctadien})_2Cl_2]$ oder $[Rh_2(1,3\text{-cyclohexadien})_2Cl_2]$, wie auch das Verhältnis Rhodium zu Ligand scheinen einen signifikanten Einfluß auf die Selektivität zu haben. Als Zwischenstufe im Katalysezyklus wird ein fünfzählig koordinierter Hydridorhodiumkomplex postuliert (Schema 23)^[60]



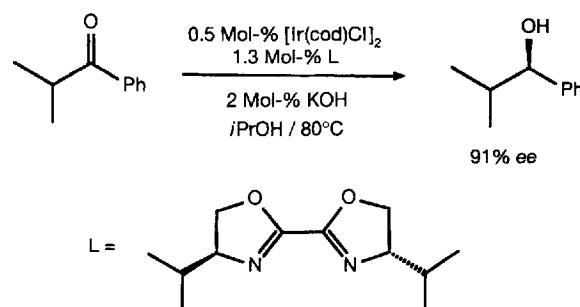
Schema 23. Rh-katalysierte asymmetrische Transfer-Hydrierung von Acetophenon in Gegenwart eines chiralen Phenanthrolin-Derivats [59] und die postulierte Hydrido-Rh-Zwischenstufe [60].



Schema 24. Ir-katalysierte Transfer-Hydrierungen in Gegenwart eines Alkyliminomethylpyridins (A) und eines immobilisierten Alkyaminomethylpyridins als Liganden (B). Bei B ist zusätzlich die Zusammensetzung des Polymers angegeben.

Alkylaminomethyl- und Alkyliminomethylpyridine wurden in Ir-katalysierten Hydrierungen als Liganden verwendet. Die Selektivitäten sind im allgemeinen gering. Nur das sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylphenylketon konnte gemäß Schema 24 A mit 84 % ee reduziert werden^[61]. Derselbe Ligandentyp ergibt in polymergebundener Form Enantioselektivitäten bis 86 %^[62] (Schema 24 B).

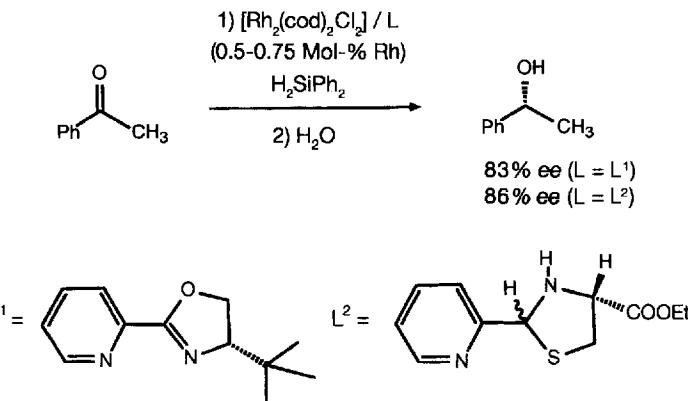
Pfaltz et al. haben vor wenigen Jahren gezeigt, daß C_2 -symmetrische Tetrahydrobioxazole effiziente Liganden für die Transfer-Hydrierung sind. Die ee-Werte erreichten dabei 91 % (Schema 25)^[63].



Schema 25. (Tetrahydrobioxazol)-Ir-Komplexe in der asymmetrischen Transfer-Hydrierung von Alkylarylketonen [63].

5.4. Asymmetrische Hydrosilylierung

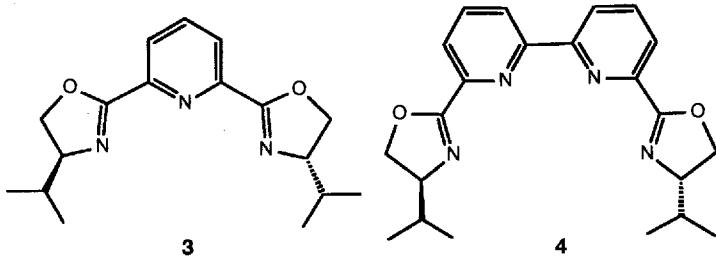
Brunner et al. zeigten schon vor mehreren Jahren, daß sich chelatisierende Stickstoffliganden mit einer stereogenen Gruppe in der Peripherie in der Rh-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung von Ketonen besser bewähren als die konventionellen, C_2 -symmetrischen chiralen Diphosphane^[64], die sich durch eine ziemlich starre, chirale Anordnung der Phenylsubstituenten der Phosphoratome auszeichnen. Diese Eigenschaft ist einer der dominierenden Selektivitätsbestimmenden Faktoren, wie schon in den ersten Tagen der asymmetrischen Rh-katalysierten Hydrierung erkannt wurde^[65]. Bei der Hydrosilylierung scheint der Schlüsselefaktor eine stereogene Gruppe in enger Nachbarschaft zu den freien Koordinationsstellen des Metallzentrums zu sein. Diese Bedingung wird von Pyridin-Derivaten wie jenen in Schema 26 erfüllt. Sie ermöglichen bei der Hydrosi-



Schema 26. Asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan, katalysiert durch Rh in Gegenwart von Pyridylhydrooxazolen und Pyridylthiazolidinen [66].

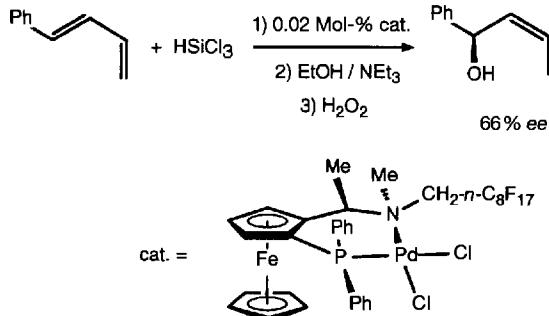
lylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan zu 1-Phenylethanol mit Enantioselektivitäten bis 86 % ee^[66].

Viel höhere Enantioselektivitäten (bis 94 % ee) für dieselbe Reaktion wurden von Nishiyama et al. beschrieben, die dreizähnige Liganden wie 3 verwendeten^[67]. Der Trichlororhodiumkomplex von 3, der röntgenographisch charakterisiert werden konnte^[67b], wurde als Katalysatorvorläufer eingesetzt. Damit



die katalytische Reaktion ablief, war die Zugabe eines Ag^I-Salzes erforderlich. Dies führte zur Bildung eines kationischen Rh^{III}-Komplexes, der dann durch das Silan zur katalytisch aktiven Rh^I-Spezies reduziert wurde. Wie vom selben Arbeitskreis neulich beschrieben, wurde mit 4, einem Tetraaza-System, das mit 3 verwandt ist, eine leicht niedrigere Enantioselektivität erreicht^[67d].

Ein vollkommen anderes System wurde für die Hydrosilylierung von 1,3-Dienen mit HSiCl₃ durch Hayashi et al. beschrieben (Schema 27)^[68]. Der Katalysatorvorläufer war ein PdCl₂-Komplex mit einem chiralen P,N-Ferrocenylliganden. Mit ihm konnten gute Regioselektivitäten (bis 93 %), aber nur mäßige Enan-



Schema 27. Pd-katalysierte asymmetrische Hydrosilylierung eines 1,3-Diens [68].

tioselektivitäten (bis 66 % ee) erreicht werden. Der Ligand enthielt einen perfluorierten Alkylsubstituenten am Stickstoffatom, um die Löslichkeit des Katalysators in der lösungsmittelfreien Mischung der Reaktanten zu gewährleisten.

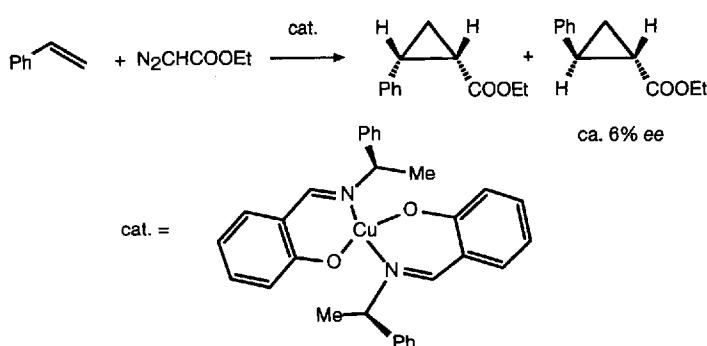
5.5. Asymmetrische Cyclopropanierungen

5.5.1. Kupferkatalysatoren

Die Synthese optisch aktiver Cyclopropan-Derivate^[69] durch stereoselektive Addition eines carbenoiden Reagens an ein Olefin ist eine der wichtigsten Reaktionen, sowohl aus historischer als auch aus praktischer Sicht^[70]. Die weitaus meisten der bekannten und erfolgreich eingesetzten Katalysatoren für diese Reaktion

sind Komplexe der späten Übergangsmetalle (Cu, Co, Rh) mit Stickstoffliganden.

Das anscheinend erste Beispiel einer asymmetrischen Katalyse mit einem löslichen Metallkomplex ist eine Cyclopropanierungsreaktion, die von Nozaki et al. im Jahre 1966 beschrieben wurde^[71a]. Der in Schema 28 gezeigte Cu^I-Komplex enthält eine Schiffsche Base als Ligand, die aus Salicyaldehyd und optisch reinem 1-Phenylethylamin hergestellt wurde, und diente als Katalysator-Vorläufer für die „decomposition of diazoacetates in the presence of olefins“^[71]. Die Stereoselektivitäten waren



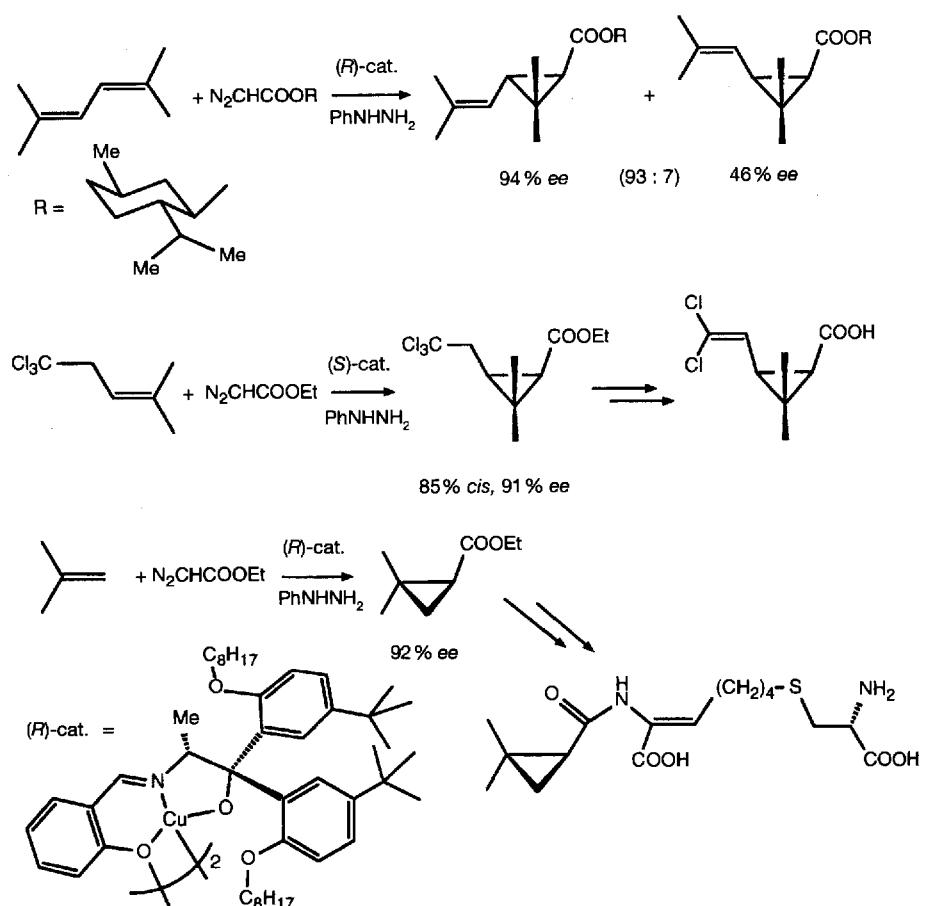
Schema 28. Die erste asymmetrische Reaktion, die durch einen löslichen Übergangsmetallkomplex katalysiert wurde [71a].

eher bescheiden. Die intensive Forschung durch Aratani et al. führte jedoch zur Verbesserung des Ligandsystems und schließlich zur Kommerzialisierung der kupferkatalysierten Cyclopropanierung^[72].

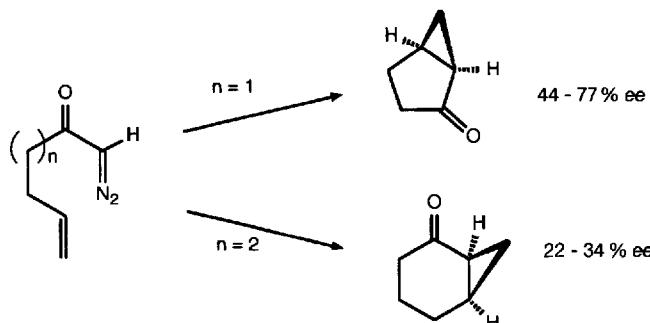
Industriell wichtige Anwendungen dieser Reaktion sind die Synthese von Vorstufen der Pyrethroid-Insektizide und des Cilastatins. Einige wichtige Umsetzungen mit ee-Werten über 90 % sind in Schema 29 zusammengestellt. Als beste Liganden erwiesen sich Schiffsche Basen mit zwei Hydroxygruppen (dreizähnig, O,N,O), die sich von Aminoalkoholen mit sterisch anspruchsvollen ortho-Alkoxyphenylsubstituenten ableiten. Die zweikerigen μ -O-Cu^{II}-Komplexe dieser Liganden werden als Katalysatorvorläufer verwendet. Die katalytisch aktive Cu^I-Spezies wird mit Phenylhydrazin als Reduktionsmittel in situ gebildet.

Dauben et al. haben gezeigt, daß der Aratani-Katalysator auch für die intramolekulare Cyclopropanierung geeignet ist, wenn auch die resultierenden Enantioselektivitäten (bis 77 % ee) nur mäßig waren (Schema 30)^[73].

Während heute hohe Enantioselektivitäten durch eine Reihe von Katalysatoren erreicht werden können (siehe die folgenden Abschnitte), ist die relativ geringe Diastereoselektivität (*cis/trans*-Cyclopropan-Derivate) ein immer noch nicht vollständig gelöstes stereochemisches Problem der katalysierten Cyclopropanierung, obwohl inzwischen auch Katalysatoren mit *C*₂-symmetrischen Semicorrinatoliganden (zuerst von Pfaltz et al. 1986 beschrieben^[74a]) oder mit Bis(dihydrooxazol)-Liganden (in den letzten Jahren) getestet wurden (Schema 31). Enantioselektivitäten bis 97 % ee werden in der Cyclopropanierung von Styrol mit Menthyl diazoacetat erreicht (Schema 31). Einen Hinweis auf eine geringe doppelte Stereodifferenzierung liefert die Verwendung der beiden enantiomeren Menthylester. Die Selektivität hängt nicht von der Methode der Katalysatorgenerierung



Schema 29. Industriell wichtige Anwendungen der Cu-katalysierten asymmetrischen Cyclopropanierung. Synthese von Chrysanthemsäure-Estern ($R = D$ -Methyl), Permethrinsäure und Clastatin [72]. Unten links ist der Katalysatorvorläufer in seiner *R*-Konfiguration gezeigt.



Schema 30. Durch den Aratani-Komplex (siehe Schema 29) katalysierte intramolekulare Cyclopropanierung von Diazoketonen [73].

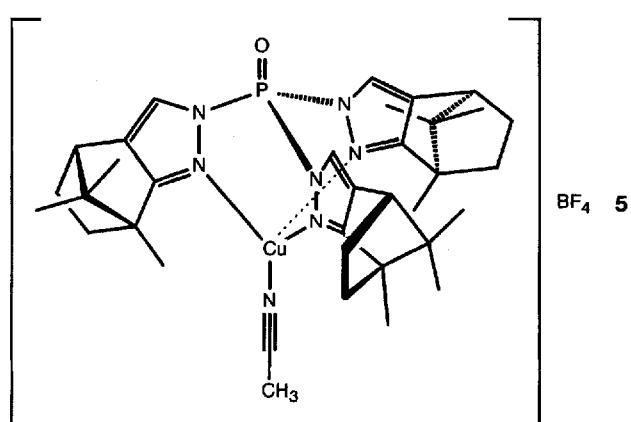
ab. Deshalb erhält man mit dem bis(semicorrinato)-Cu^{II}-Komplex als Katalysatorvorläufer und bei In-situ-Bildung des Katalysators aus äquivalenten Mengen Ligand und $[CuOTBu]_4$ identische stereochemische Resultate (Schema 31).

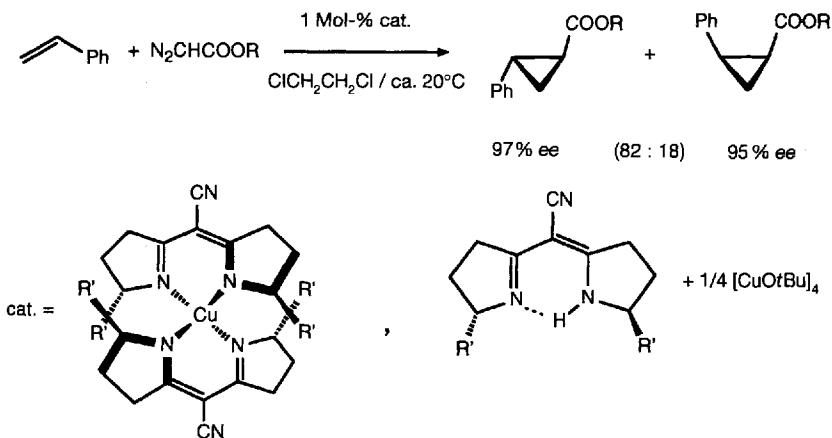
Anfang der neunziger Jahre zeigten Pfaltz et al., daß mit den unter stereochemischen und elektronischen Gesichtspunkten konzeptionell ähnlichen, aber synthetisch einfacher zugänglichen Bis(dihydrooxazolen)^[63] und 5-Azasemicorinnen^[75] hohe Enantioselektivitäten erreicht werden können. Sowohl Evans et al. als auch Masamune et al. haben analoge Systeme entwickelt^[76, 77]. Repräsentative Bis(dihydrooxazol)-Liganden zeigen

Schema 32. Mit diesen Liganden können extrem hohe optische Ausbeuten (bis 99% ee) bei der Reaktion von Styrol mit Ethyldiazoacetat erreicht werden^[76]. Hohe *trans/cis*-Verhältnisse der diastereomeren Cyclopropane sind jedoch nur dann möglich, wenn der Diazoester sehr sperrige Gruppen (z.B. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-tolyl) trägt. Die Katalysatoren werden am besten in situ aus löslichen Cu^I-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen (Triflat, ClO_4^-) gebildet, während $[CuOTBu]_4$ keine gut reproduzierbaren Resultate zu liefern scheint^[75]. Evans et al. haben gezeigt, daß der Katalysator, der aus dem Bis(dihydrooxazol) mit CMe₂-Brücke von Schema 32 und CuOTf gebildet wird, im festen Zustand ein Polymer ist^[76b]. Eine interessante helicale Struktur resultiert aus der beinahe linearen Koordination von zwei Oxazol-Stickstoffatomen an jedes der Cu^I-Zentren, wobei die Liganden verbrückend wirken. Die Triflat-Ionen sind nicht koordiniert.

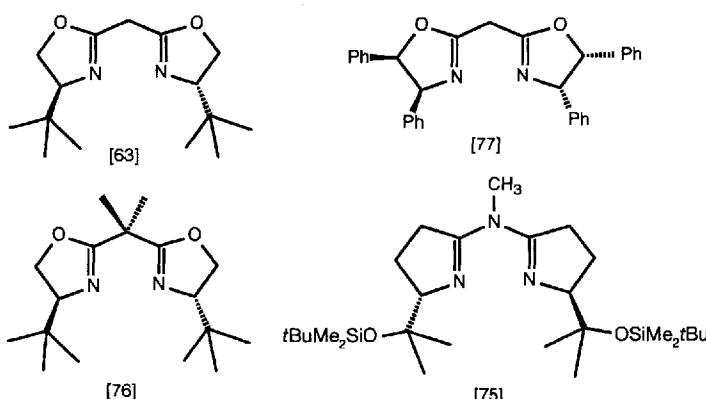
Die Bis(dihydrooxazole) mit CMe₂-Brücke und die 5-Azasemicorrine verhalten sich als neutrale Liganden, während erstere mit CH₂-Brücke, ebenso wie die Semicorrine, zu anionischen Liganden deprotoniert werden können. Dies verdeutlicht die Flexibilität der Kupferkatalysatoren, denn alle klassischen Kupferliganden sind anionisch.

Ein optisch aktiver, C_3 -symmetrischer Ligand, der von Tolman et al.^[78] beschrieben wurde und stereogene Pyrazolyleinheiten enthält, bindet dreizählig an Cu^I. Komplexe wie **5** werden dabei gebildet. Dieser kann als Cyclopropanierungskatalysator verwendet werden; er bewirkt jedoch keine sehr hohen Enantioselektivitäten (bis 60% ee).





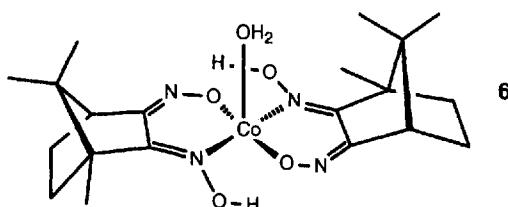
Schema 31. Pfaltz' Semicorrinatoliganden in der Cu-katalysierten Cyclopropanierung [74]. R = D-Menthyl, R' = CMe₂OH.



Schema 32. Die neuartigen Methylenbis(dihydrooxazol)- und 5-Azasemicorrin-Liganden, die in der Cu^I-katalysierten asymmetrischen Cyclopropanierung verwendet werden.

5.5.2. Cobaltkatalysatoren

Zur gleichen Zeit, als Aratani et al. ihre effizienten Kupferkatalysatoren entwickelten, beschrieben Nakamura, Otsuka et al. in den siebziger Jahren die Verwendung von Co^{II}-Komplexen wie **6** mit α -Campherchinondioximato-Liganden [79]. Diese Katalysa-

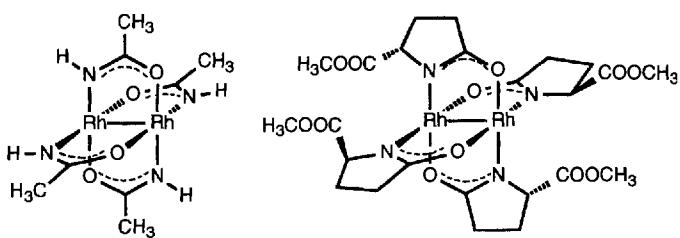
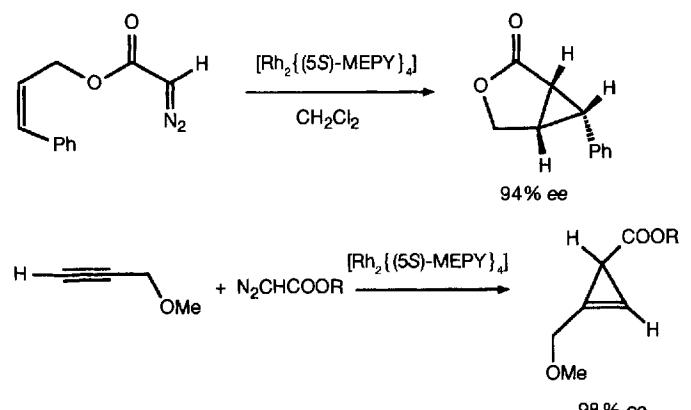


toren sind etwas ungewöhnlich, weil sie nur bei konjugierten Olefinen eine hohe Aktivität zeigen. Enantioselektivitäten bis 88 % ee wurden in der Reaktion von Styrol mit Neopentyldiazoacetat erreicht. Trotz der relativ hohen Selektivität, die für diese Co^{II}-katalysierten Reaktionen angegeben wurde, sind keine Weiterentwicklungen dieser Katalysatoren in der Literatur verzeichnet.

5.5.3. Rhodiumkatalysatoren

Der Prototyp eines Katalysators für eine carbenoide Reaktion von Diazocarbonylverbindungen ist $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$. Nicht nur Cy-

clopropanierungen, sondern auch Einschiebereaktionen in C-H- und N-H-Bindungen werden durch eine Reihe von Tetracarboxylato-dirhodium-Komplexen effizient katalysiert^[80]. Versuche, durch Verwendung optisch aktiver Aminosäuren in solchen Komplexen Stereoselektivität zu erreichen, waren nicht sehr erfolgreich^[81]. Doyle et al. verwendeten Carboxamidatokomplexe des in Schema 33 gezeigten Typs^[82], nachdem publiziert worden war, daß Acetamid das Acetat in $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ ersetzen kann (Schema 33 links unten)^[83]. Diese Entdeckung führte zur Entwicklung von zum Teil hohenantioselektiven Rh^{II}-Cyclopropanierungskatalysatoren mit optisch aktiven zweizähnigen N,O-Liganden dieses Typs. Der bis jetzt effizienteste darunter scheint Methyl-2-pyrrolidon-5-carboxylat (5-MEPY) zu sein. Sein Rh^{II}-Komplex ergibt bis 86 % ee bei der Cyclopropanierung von Styrol mit Menthyldiazoacetat^[84a] und bis 94 % ee in der intramolekularen Reaktion von Allyldiazoacetaten^[84b, c]. $[\text{Rh}_2(5\text{-MEPY})_4]$ ist außerdem ein effektiver Katalysator für die Cycloprenierung von Alkinen (siehe Schema 33).^[85]

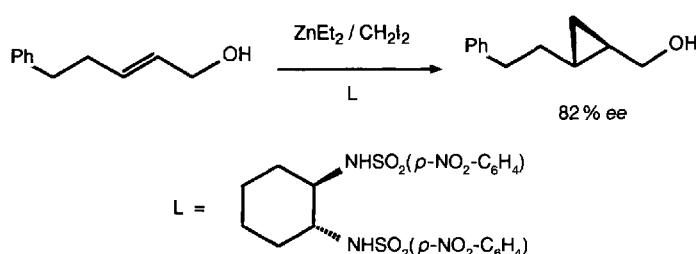


Schema 33. Durch einen Carboxamidato-Rh^{II}-Komplex katalysierte asymmetrische intramolekulare Cyclopropanierung eines Diazoessigsäureallylestes [84b, c] und Cycloprenierung eines Alkins, R = D-Menthyl [85].

5.5.4. Verschiedenes

Ein anderer Zugang zu Cyclopropanen ausgehend von Olefinen, der ohne Diazoverbindungen auskommt, ist die Simmons-Smith-Cyclopropanierung^[86]. Das Carben wird dabei typischerweise, unterstützt durch ein Zn-Cu-Paar, aus CH₂I₂ gebildet. Kobayashi et al. haben vor kurzem die erste katalytische und

enantioselektive Simmons-Smith-Cyclopropanierung eines disubstituierten allylischen Alkohols durch ein $ZnEt_2/CH_2I_2$ -System beschrieben^[87]. Sie verwendeten chirale Disulfonamidliganden in katalytischen Mengen und erzielten optische Ausbeuten bis 82% ee. Ein Beispiel ist in Schema 34 gezeigt.



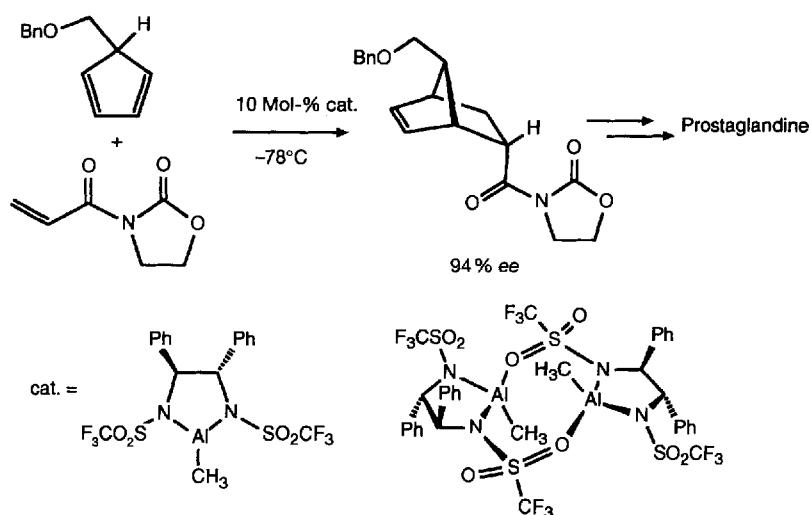
Schema 34. Das erste Beispiel einer asymmetrischen Simmons-Smith-Cyclopropanierung mit einem chiralen Disulfonamid als Liganden [87].

Für die meisten bekannten Cyclopropanierungsreaktionen existieren keine verlässlichen experimentellen Details bezüglich des Reaktionsmechanismus. Die Bildung von Carbenkomplexen wird logischerweise als der wahrscheinlichste Reaktionsweg gesehen, doch solche Komplexe wurden in katalytischen Systemen nie nachgewiesen. Die Bildung des Cyclopropanrings kann entweder durch eine konzertierte Addition des Olefins oder über eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe erfolgen^[88]. Eine neuere spektroskopische Untersuchung ging dieser Frage am Iodo(tetra-*p*-tolylporphyrin)rhodium-System nach^[89]. Der 1-Diazoalkylkomplex, der aus der Addition von Ethyldiazoacetat an den Katalysator resultiert, konnte bei tiefen Temperaturen identifiziert werden (Schema 35). Bei Temperaturen über -20°C zersetzt sich dieser Komplex in Gegenwart von Olefinen unter Bildung von Cyclopropanen. Wenn keine Olefine zugegeben wurden, konnte die Bildung des entsprechenden 1-Iodalkylkomplexes beobachtet

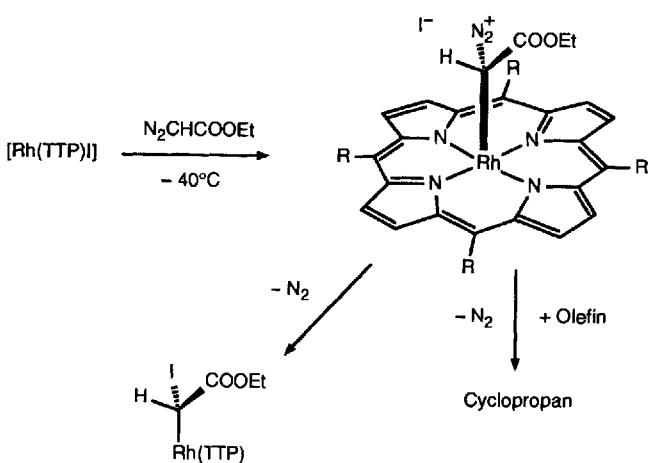
werden. Beide Reaktionen können als Hinweise darauf gelten, daß eine hochreaktive Carben-Zwischenstufe gebildet wird.

5.6. Asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen

Chirale Lewis-Säuren katalysieren [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen einer ganzen Reihe von Dienen und Dienophilen effizient^[90]. In den vergangenen Jahren konnte für mehrere Bor- und Aluminiumkatalysatoren mit optisch aktiven Stickstoffliganden gezeigt werden, daß sie zu einer hohen Enantioselektivität der Diels-Alder-Reaktion führen. Während der weitaus größte Teil der erfolgreichen Katalysatoren chelatisierende Sauerstoffliganden enthält, haben die neuesten Entwicklungen gezeigt, daß optisch aktive Stickstoffliganden bessere Resultate bringen können. Vor allem scheint bei den letztgenannten Liganden die Feineinstellung der elektronischen und sterischen Eigenschaften viel flexibler möglich zu sein. Corey et al. haben gezeigt, daß das in Schema 36 dargestellte Diazaaluminolidin ein wirksamer Katalysator



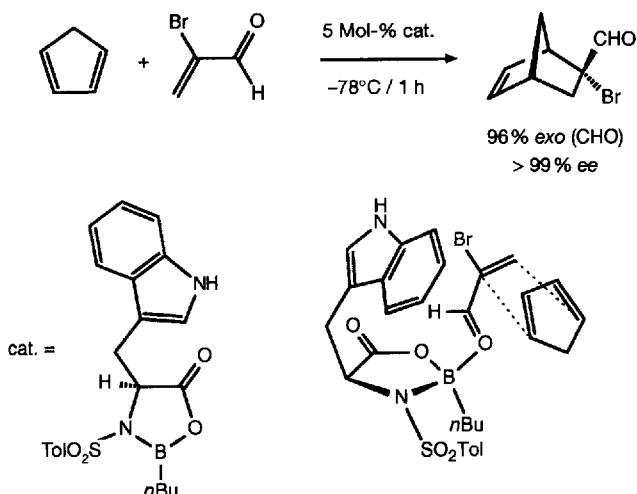
Schema 36. Al-katalysierte asymmetrische Diels-Alder-Reaktion eines funktionalisierten Cyclopentadiens und (rechts unten) eine schematische Darstellung der dimeren Struktur des Katalysators im Festkörper [91].



Schema 35. Identifizierung der Zwischenstufe der Addition von Ethyldiazoacetat an einen Porphyrin-Rh-Cyclopropanierungskatalysator [89]. TTP = Tetra-*p*-tolylporphyrin, d.h. R = *p*-Tolyl.

für die Cycloadditionsreaktion zwischen Cyclopentadien-Derivaten und aktivierten Dienophilen ist^[91]. Das in Schema 36 gezeigte Produkt wurde als Zwischenstufe in der Synthese von Prostaglandinen verwendet. Der Ligand ist ein C_2 -symmetrisches Bis(sulfonamid), das aus 1,2-Diamino-1,2-diphenylethan erhalten wurde. Der Katalysator, der leicht *in situ* aus dem Bis(sulfonamid) und z.B. AlMe_3 gebildet wird, zeigt im Festkörper eine interessante dimere Struktur (Schema 36)^[91c]: Jeweils eine der beiden Sulfonylgruppen der monomeren Einheiten fungiert als Brücke via eines Sauerstoffatoms, was zu einer tetraedrischen Umgebung des Aluminiumzentrums führt.

Für ein Oxazaborolidin, das von Tryptophan abgeleitet wurde, konnten Corey et al. kürzlich zeigen, daß es bei der Cycloadditionsreaktion zwischen 2-Bromacrolein und Cyclopentadien zu einer sehr hohen Enantioselektivität (> 99% ee laut NMR) führt (Schema 37)^[92]. Die hohe Stereoselektivität wird einer attraktiven Wechselwirkung zwischen dem π -acidem Dienophil und dem π -basischen Indolrest im Übergangszustand zugeschrieben. Diese



Schema 37. Durch ein von Tryptophan abgeleitetes Oxazaborolidin katalysierte asymmetrische Diels-Alder-Reaktion von 2-Bromacrolein mit Cyclopentadien und die vorgeschlagene Anordnung im Übergangszustand [92].

führt zur stark bevorzugten Exposition einer Enantioseite des Dienophils für den Dienangriff. Eine solche attraktive Wechselwirkung ist im Prinzip vergleichbar mit den sekundären Wechselwirkungen zwischen Liganden und Substraten, wie sie z. B. für mehrere mit Komplexen funktionalisierter P,P-Ferrocenyl-liganden katalysierte Reaktionen postuliert wurden^[93]. Sehr ähnliche, ebenfalls von Aminosäuren abgeleitete Oxazaborolidine, die aber nicht in der Lage sind, solche Wechselwirkungen einzugehen, ergaben geringere optische Ausbeuten (bis 86% ee)^[94].

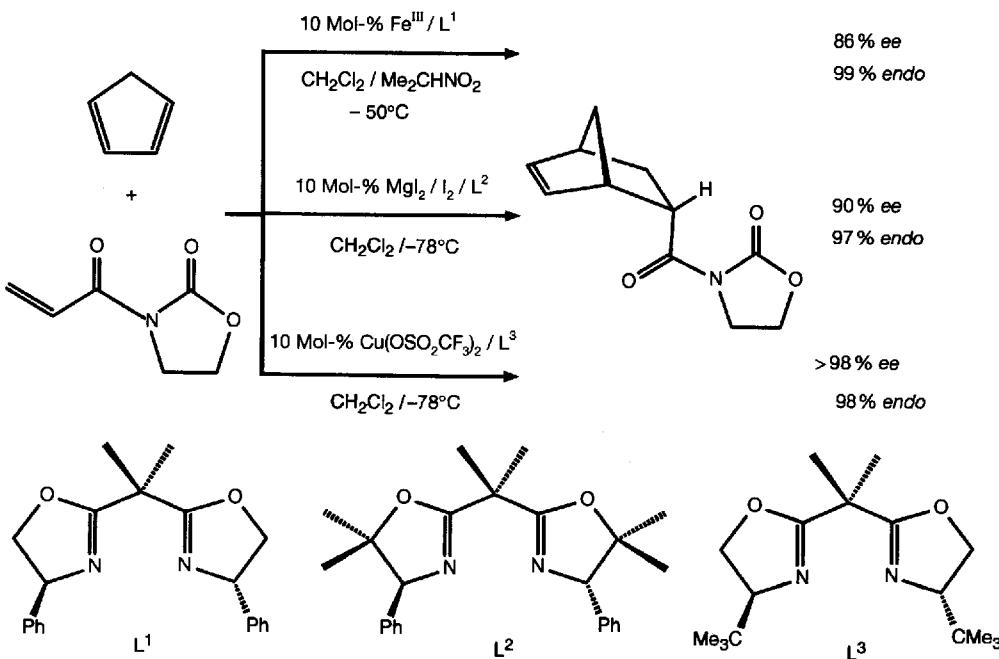
Bis(dihydrooxazol)-Komplexe von Fe^{III}, Mg^{II} und Cu^{II} wurden ebenfalls erfolgreich als Katalysatoren für die Diels-Alder-Reaktion eingesetzt^[95]. Die exakte Form des Eisenkatalysators, der *in situ* aus dem Liganden L¹ in Schema 38, FeCl₂, FeI₂ oder Fe-Pulver und I₂ gebildet wird, ist ziemlich unklar. Dieser Katalysator liefert in der in Schema 38 illustrierten Diels-Alder-Kondensation Enantioselektivitäten bis 86% ee. Er ist zudem eines der immer noch seltenen Beispiele für Nicht-d⁰-Übergangsmetall-

Lewis-Säuren als Katalysatoren in asymmetrischen Cycloadditionen^[96]. Leicht höhere optische Ausbeuten (90% ee) wurden für dieselbe Reaktion gefunden, wenn MgI₂ und der sperrigere Ligand L² für die Bildung des Katalysators verwendet wurden. Mit einem Kupferkatalysator in Kombination mit dem Liganden L³ wurden sogar Enantioselektivitäten über 98% ee erreicht, was zeigt, daß die Wahl des Metalls *und* des Liganden eine sehr wichtige Rolle spielt^[95c]. In allen Systemen werden kationische oder dikationische Komplexe als katalytisch aktive Spezies angenommen.

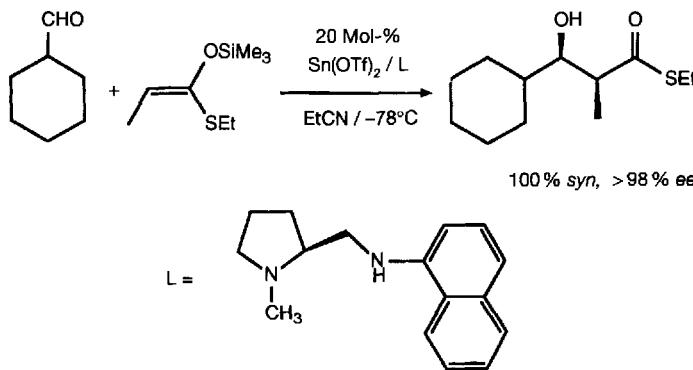
5.7. Asymmetrische Aldolkondensationen

Die Addition eines Silylenolethers an eine Carbonylverbindung (die Mukaiyama-Aldolreaktion^[94]) wird durch eine Reihe von Lewis-Säuren unterstützt. Mukaiyama et al. konnten in den letzten Jahren zeigen, daß bei dieser Reaktion die Kombination von Sn^{II}-triflat mit einem chiralen Diamin sehr hohe Stereoselektivitäten ergibt^[98]. Dieses System wird im allgemeinen am besten in stöchiometrischer Menge mit Tributylzinnfluorid oder Dibutylzinnacetat als Promotor verwendet. Eine wohlüberlegte Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen wandelt diese Reaktion jedoch in einen katalytischen Prozeß, wenn auch mit bescheidenen Turnoverzahlen, um. So ergibt eine langsame Zugabe der Reaktanten zu einer Lösung des Katalysators (20 Mol-%) in Propionitril bei niedriger Temperatur die Aldolprodukte in guten Ausbeuten und hohen Stereoselektivitäten. Die Kondensation von Cyclohexylcarbaldehyd mit (Z)-1-Trimethylsilyloxy-1-(ethylthio)propen ist in Schema 39 dargestellt. Ausschließlich das *syn*-konfigurierte Aldolprodukt wird mit einer optischen Ausbeute von mehr als 98% ee gebildet.

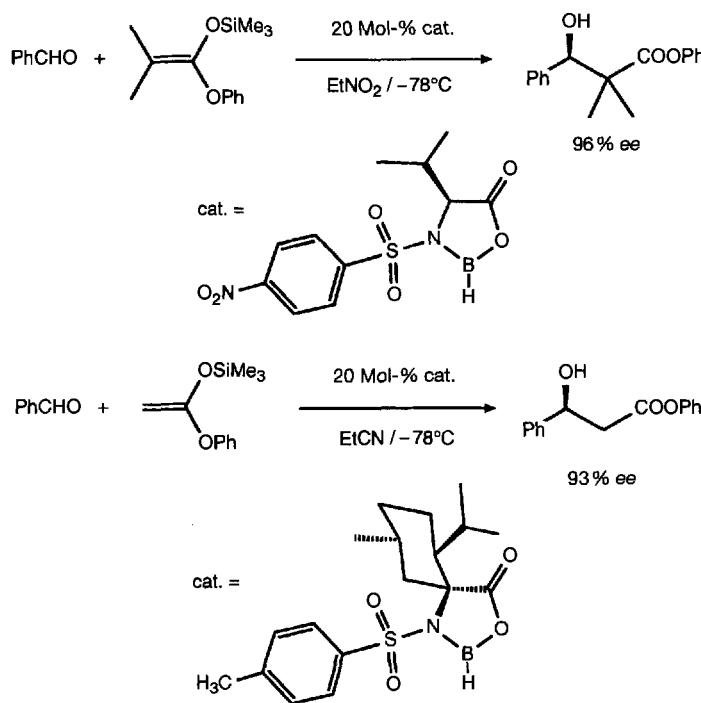
In den letzten Jahren haben Kiyoaka et al.^[99] und Masamune et al.^[100] gezeigt, daß chirale Oxazaborolidine, ähnlich den in Abschnitt 5.6 (Diels-Alder-Reaktionen) beschriebenen, sehr wirksame Katalysatoren für die Mukaiyama-Reaktion sind. Optische Ausbeuten bis 99% ee wurden erreicht. Der Katalysa-



Schema 38. Durch Fe^{III}- und Mg^{II}-halogenid sowie Cu^{II}-triflat-Komplexe mit Bis(dihydrooxazol)-Liganden katalysierte asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen [95].



Schema 39. Durch einen Sn^{II} -Komplex mit einem chiralen, chelatisierenden Diamin katalysierte asymmetrische Mukaiyama-Aldolkondensation [98].



Schema 40. Durch chirale, von *N*-Sulfonylaminosäuren abgeleitete Oxazaborolidinone katalysierte asymmetrische Mukaiyama-Aldolkondensationen [99, 100].

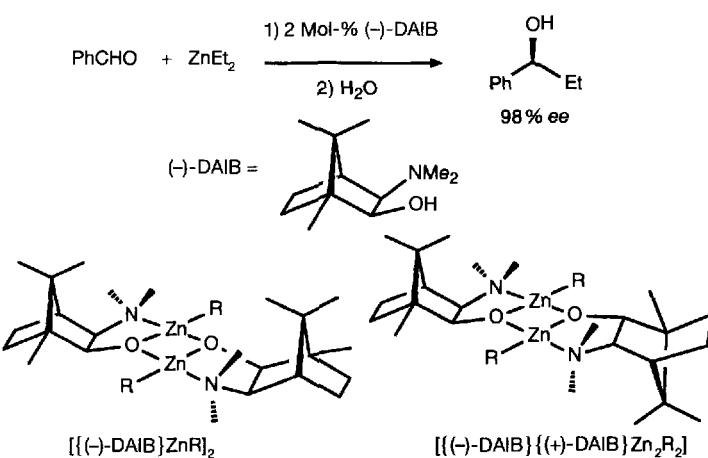
tor wird *in situ* aus $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ und einem Arensulfonamid einer α -Aminosäure gebildet. Zwei Beispiele sind in Schema 40 dargestellt. Wie bei den Sn-katalysierten Reaktionen spielt die Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle. So werden die besten Resultate in Nitroethan oder Propionitril und bei langsamer Zugabe des Aldehyds zur Reaktionsmischung erhalten. Die weitere Forschung auf diesem wichtigen Gebiet wird sich sicherlich auf die Verbesserung der katalytischen Aktivität der hier beschriebenen, bereits erfolgreichen Systeme konzentrieren.

5.8. Asymmetrische Alkylierung von Aldehyden

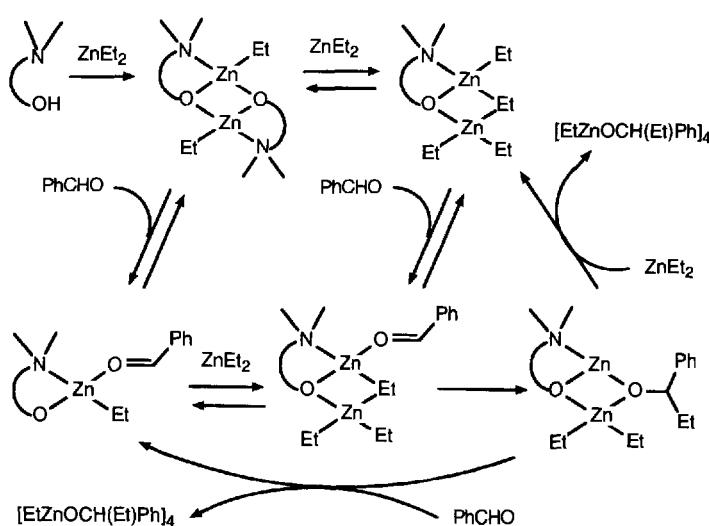
Die enantioselektive nucleophile Addition von Dialkylzinkreagentien an Aldehyde in Gegenwart katalytischer Mengen chiraler Liganden (typischerweise Aminoalkohole) wurde von

mehreren Arbeitskreisen intensiv untersucht. Zu diesem Thema sind in den letzten Jahren ausgezeichnete Übersichten erschienen^[101].

Oguri und Omi haben als erste gezeigt, daß die Reaktion von ZnEt_2 mit Benzaldehyd effizient durch chirale 2-Amino-1-alkohole, die von einfachen Aminosäuren abgeleitet wurden, katalysiert wird^[102]. Seitdem dient diese Reaktion als Standardtestreaktion in der Entwicklung neuer Katalysatoren. Eines der am besten verstandenen Systeme wurde von Noyori et al. beschrieben^[103]. Die wichtigsten Schlüsse aus dieser Untersuchung werden hier kurz diskutiert, da sie auch auf andere Systeme übertragen werden können. Im hier besprochenen Fall wird 3-*exo*-(Dimethylamino)isoborneol (DAIB) als Katalysator mit 1–5 Mol-% bezogen auf den Aldehyd eingesetzt. Der sekundäre Alkohol entsteht nahezu quantitativ, wenn ein Äquivalent ZnEt_2 verwendet wird (Schema 41). Dabei wird nur eine Ethylgruppe auf das Elektrophil übertragen. Die eigentliche Alkylierung verläuft über eine dinucleare Zinkspezies, wie in Schema 42 dargestellt ist.



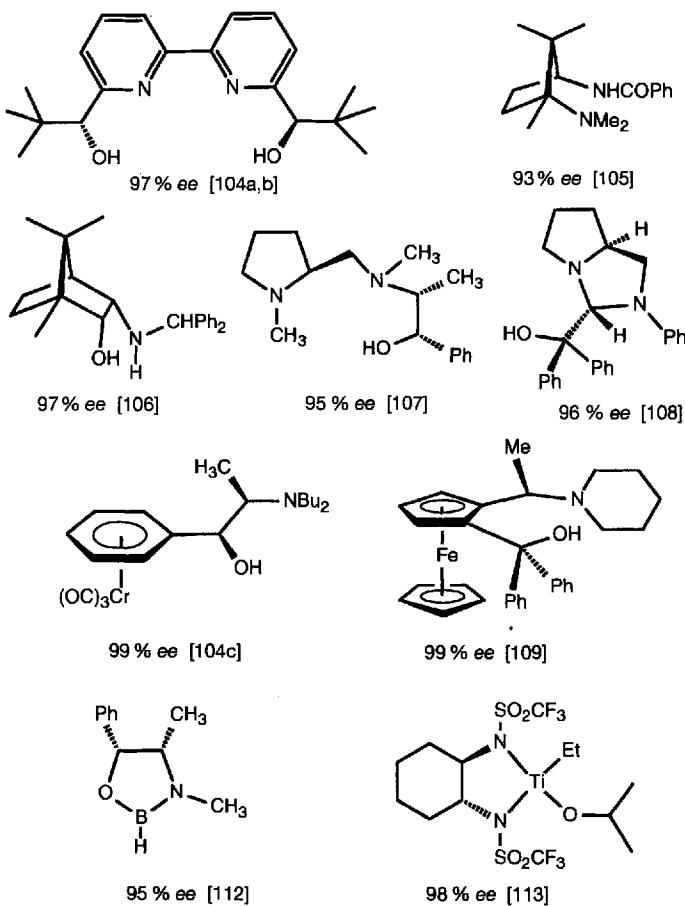
Schema 41. Die durch DAIB katalysierte asymmetrische Addition von ZnEt_2 an Benzaldehyd und die zwei röntgenographisch für $R = \text{Me}$ charakterisierten Diastereomeren $[(\text{DAIB})\text{ZnR}]_2$, die bei der chiralen Verstärkung (siehe Text) eine Rolle spielen; die weniger stabile und reaktivere homochirale Form und die stabilere und weniger reaktive *meso*-Form [103].



Schema 42. Der Mechanismus der DAIB-katalysierten Addition von ZnEt_2 an Benzaldehyd [103].

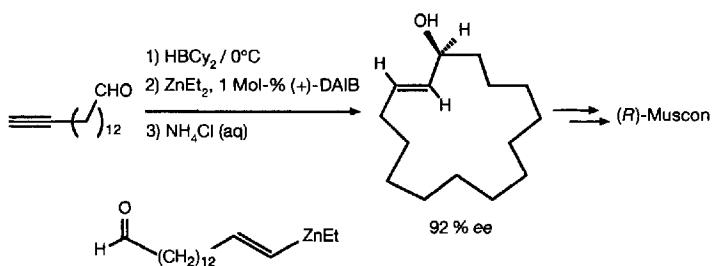
Eines der interessantesten Charakteristika dieser Reaktion ist das Auftreten eines nichtlinearen Effekts in der Enantioselektivität. So werden maximale Enantioseiten-Diskriminierungen (95–98 % ee) bei der Ethylierung von Benzaldehyd auch dann erreicht, wenn nur Enantiomer-angereicherte Mischungen von DAIB, z.B. mit einer optischen Reinheit von 15 % ee, verwendet werden. Dies wurde mit der Bildung von zwei diastereomeren dimeren Komplexen (beide röntgenographisch charakterisiert) erklärt, von denen der eine homochirale ist und der andere die zentrosymmetrische *meso*-Form hat (siehe Schema 41). Der erste ist thermodynamisch und kinetisch weniger stabil und darum ein viel wirksamerer Katalysator als sein achirales Gegenstück. Die Möglichkeit, hohe Enantioselektivitäten trotz relativ geringer optischer Reinheit des induzierenden Liganden zu erhalten, wurde *asymmetrische Verstärkung* genannt und zuerst von Kagan et al.^[104d] und später auch von anderen^[104a–c] beschrieben.

Mehrere andere N,O-Liganden sind bekannt dafür, daß sie die Addition von Dialkylzink an Aldehyde mit hohen optischen Ausbeuten katalysieren. Schema 43 illustriert die strukturelle Vielfalt solcher Liganden^[105–109].



Schema 43. Eine Auswahl an Liganden und Komplexen, die als Katalysatoren in der Addition von $ZnEt_2$ an Benzaldehyd verwendet wurden (die ee-Werte des Produkts 1-Phenylpropanol sind angegeben).

In den vergangenen Jahren wurden Anstrengungen unternommen, die Palette der Zinkreagentien von denen mit einfachen Alkylgruppen auf solche mit funktionalisierten Gruppen auszudehnen^[110]. Fortschritte auf diesem Gebiet belegen unter anderem



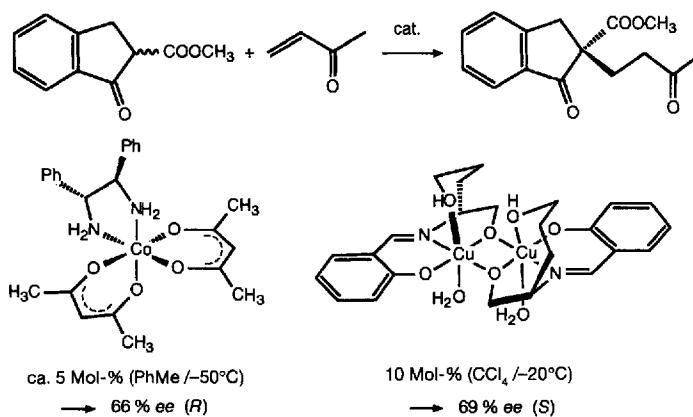
Schema 44. Oppolzers Synthese von Muscon durch intramolekulare Reaktion des unten gezeigten Alkenylzink-Reagens, das *in situ* aus $ZnEt_2$ und dem hydroborierten ω -Pentadecinal entsteht [110d].

die Arbeiten von Knochel et al.^[110a] und Oppolzer et al.^[110b–d]. Alkenylzinkreagentien zum Beispiel werden *in situ* durch Transmetallierung aus ZnR_2 ($R = Me, Et$) und einem Vinylboran gebildet, wobei das letztere durch Hydroborierung des entsprechenden terminalen Alkins erhalten wird. Die Addition solcher Nucleophile wird z.B. durch DAIB mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten katalysiert. Diese Methode wurde vor kurzem als intramolekulare Version in der Totalsynthese von (R)-Muscon angewendet (Schema 44)^[110d]. Schließlich können auch Dialkynylzink- und Alkinylbromzinkreagentien in diesen Reaktionen verwendet werden (katalysiert z.B. durch Ephedrin-Derivate), wobei mäßige bis gute Stereoselektivitäten erreicht wurden^[111].

Vereinzelte Berichte sind auch über die Verwendung von Bor- und Titankatalysatoren mit Stickstoffliganden erschienen. So katalysiert das Oxazaborolidin, das *in situ* aus (–)-Ephedrin und $H_3B \cdot S(CH_3)_2$ gebildet wird (siehe Schema 43), die Standardsynthese von 1-Phenylpropanol mit einer Enantioselektivität von 95 % ee^[112]. Dieselbe Reaktion wird auch durch das Bistrifluormethansulfonamid von *trans*-1,2-Diaminocyclohexan in Gegenwart eines halben Äquivalents Titanatetraisopropoxid effizient mit 98 % ee katalysiert^[113]. Als eigentlicher Katalysator wird der in Schema 43 gezeigte Ethyltitankomplex angesehen.

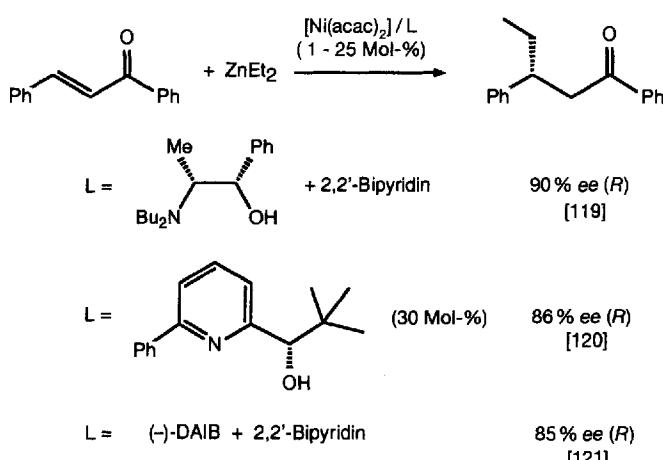
5.9. Asymmetrische 1,4-Additionen

Die 1,4-Addition eines Nucleophiles an ein α,β -ungesättigtes System ist eine extrem wichtige Transformation, die breite Anwendung in der organischen Synthese findet^[114]. Die Zahl der Veröffentlichungen, die in den letzten Jahren über asymmetrische Versionen dieser Reaktionen erschienen sind, bezeugt das weltweite Interesse^[115]. Die asymmetrische Katalyse spielt hier jedoch immer noch eine untergeordnete Rolle: In den meisten Studien wurden chirale Liganden (oder Komplexe) in stöchiometrischer Menge verwendet^[116]. Eine der ersten Untersuchungen wurde von Brunner et al. durchgeführt^[117]. Sie beschäftigte sich mit der Co-katalysierten 1,4-Addition von Methyl-1-oxo-2-indanat an Methylvinylketon. Mit 1,2-Diphenyl-1,2-ethanidamin als chiralem Liganden wurden optische Ausbeuten bis 66 % ee erreicht (Schema 45). Der Katalysatorvorläufer ist der oktaedrische Co^{II} -Komplex $[Co(acac)_2(\text{diamin})]$, der *in situ* aus $[Co(acac)_2]$ gebildet wird. Dieselbe Reaktion wird auch durch einen dimeren Cu^{II} -Komplex katalysiert, der eine vierzählige Schiffsche Base als Liganden trägt (Schema 45). Desimoni et al. beobachteten bei der Verwendung dieses Komplexes eine leicht höhere Enantioselektivität (69 %) ee^[118].

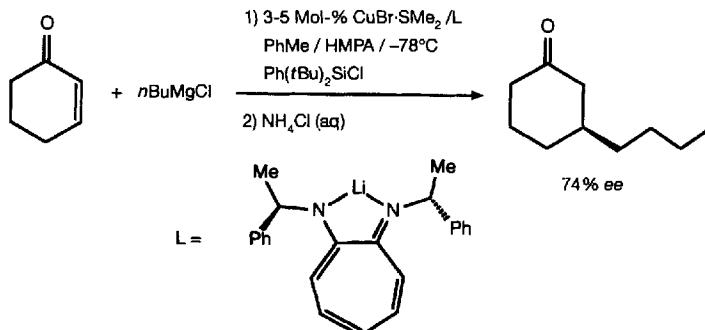


Schema 45. Durch Co^{II}- [117] und Cu^{II}-Komplexe [118] katalysierte asymmetrische Michael-Additionen.

Die Verwendung von [Ni(acac)₂] als Katalysator in der Addition von Diethylzink an Chalkon in Gegenwart mehrerer chelatisierender, optisch aktiver N,O-Liganden wurde von Soai et al.^[119], Bolm et al.^[120] und Feringa et al.^[121] beschrieben. Einfache Ephedrin-Derivate, neuartige Pyridyl- oder 2,2'-Bipyridylalkohole sowie das wohlbekannte DAIB ergaben Enantioselektivitäten bis 90 % ee. Wichtige Beispiele sind in Schema 46 gezeigt. Ein interessanter Aspekt dieser Reaktion ist die Tatsache, daß ein zweiter, achiraler Stickstoffligand im System die Enantio-



Schema 46. Durch Ni^{II} in Gegenwart chelatisierender N,O-Liganden katalysierte enantioselektive 1,4-Addition von ZnEt₂ an Chalkon [119-121].



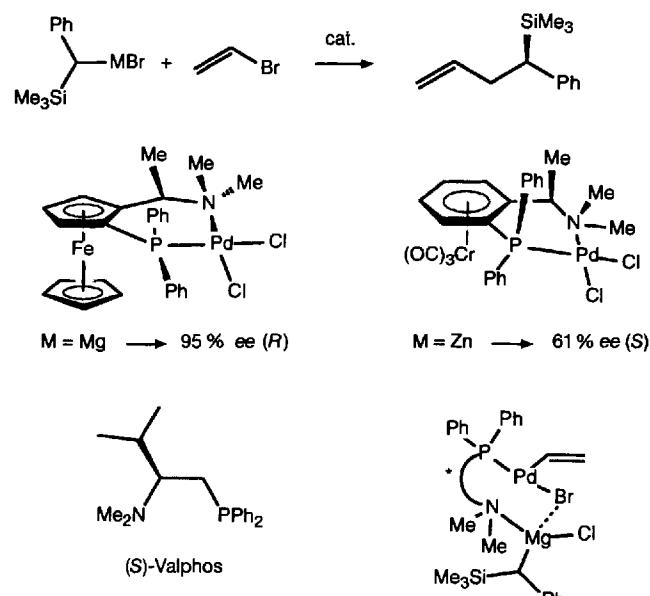
Schema 47. Ein chiraler N,N'-Dialkylaminotroponimidat-Ligand in der Cu^I-katalysierten 1,4-Addition von Grignard-Reagentien an Cyclohexenon [122].

selektivität günstig beeinflußt. So verbessert eine Vielzahl von chelatisierenden Diaminen wie 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bichinolin die Selektivität signifikant^[119, 121].

Im Arbeitskreis Lippard wurde gezeigt, daß chirale Aminotroponimide wirksame Liganden in der Cu-katalysierten 1,4-Addition von Grignard-Reagentien an Cyclohexenon sind^[122]. Dieses einzigartige Ligandsystem liefert Enantioselektivitäten bis 74% ee (Schema 47).

5.10. Asymmetrische Grignard-Kupplungen

Die Verwendung stickstoffhaltiger Liganden in der Ni- und Pd-katalysierten Kupplung von sekundären Grignard-Reagentien an Alkenylhalogenide wurde von Hayashi und Kumada erstmals beschrieben^[123]. Die erfolgreichsten Liganden in dieser Reaktion sind chelatisierende P,N-Systeme, die entweder von Aminosäuren^[124] oder von chelatisierenden Ferrocenylsystemen^[125] abgeleitet wurden. Die am besten charakterisierten Katalysatoren sind die NiCl₂- und PdCl₂-Komplexe mit ppfa (= (S*)-N,N-Dimethyl-1-[(R*)-2-diphenylphosphino)ferrocenyl]ethylamin). Enantioselektivitäten über 90 % ee wurden in der Reaktion von [α-(Trimethylsilyl)benzyl]magnesiumbromid mit Vinylbromid erhalten, die zu einem optisch aktiven Silan führte (Schema 48). Es wurde vorgeschlagen, daß die Dimethylamino-



Schema 48. Synthese von β,γ-ungesättigten Silanen durch asymmetrische, Pd-katalysierte Grignard-Kupplung; Beispiele von Katalysatoren mit Ferrocenyl- (η^6 -aren)Cr- [126] und von Aminosäuren abgeleiteten P,N-Ligan- den [124] und die postulierte Anordnung im Übergangszustand der Reaktion.

gruppe des Liganden eine wichtige Rolle im Übergangszustand der Reaktion spielt. Das Lösen ihrer Bindung zu Palladium (oder Nickel) und ihre vorübergehende Koordination an Magnesium ermöglicht die Selektion eines der Enantiomere des Grignard-Reagens, was zur bevorzugten Bildung des in Schema 48 wiedergegebenen diastereomeren Übergangszustands führt^[1125]. Eine solche Struktur geht dem Schlüsselschritt, der Transmetallierung des Alkylfragments (Mg → Pd oder Mg → Ni), unmittelbar vor-

aus. Dieses Modell postuliert jedoch ein koordinativ ungesättigtes Palladium- oder Nickelzentrum, was eher unwahrscheinlich ist.

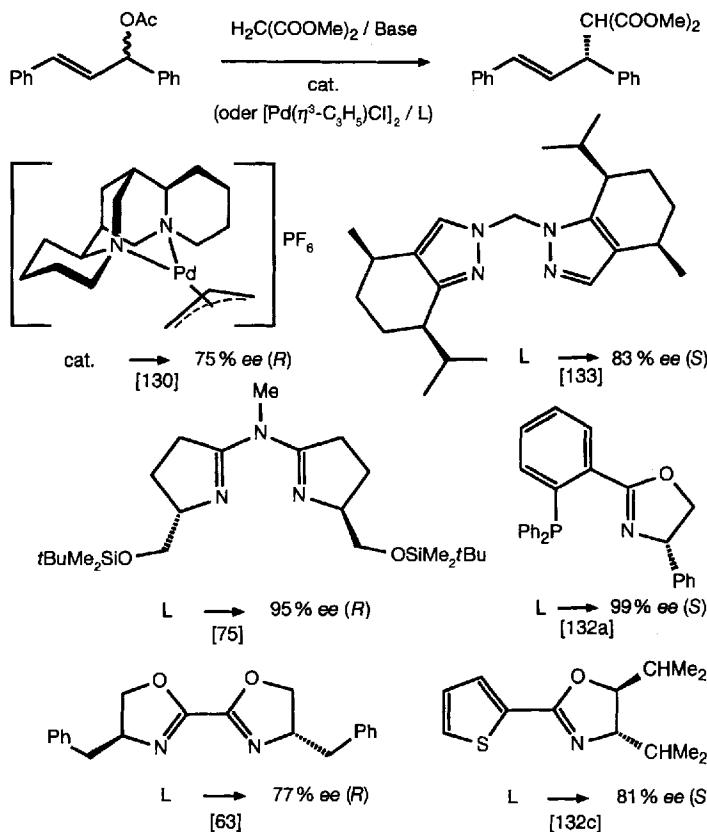
Von den beiden Chiralitätselementen, die in Ferrocenylliganden des ppfa-Typs enthalten sind, spielt die planare Chiralität, die auf der 1,2-Disubstitution des Ferrocenrests beruht, die dominante Rolle im stereoselektiven Schritt von Grignard-Kreuzkupplungen^[125c]. Hayashi und Uemura haben kürzlich die Synthese eines Chromkomplexes mit analogen P,N-Substituenten publiziert, in dem die planare Chiralität Teil eines η^6 -koordinierten Arens ist^[126]. Der neue Ligand ergab Enantioselektivitäten bis 61 % ee (Schema 48).

5.11. Asymmetrische allylische Alkylierungen

Als allylische Alkylierung wird der Ersatz einer Abgangsgruppe in Allylposition durch ein Kohlenstoffnucleophil bezeichnet^[127]. Diese Transformation wird typischerweise durch Phosphan-Pd-Komplexe katalysiert. Dabei wurden hohe Enantioselektivitäten mit einer Vielzahl von chiralen, chelatisierenden Di phosphanen erreicht^[128]. Berichte über die Verwendung optisch aktiver Stickstoffliganden erschienen nicht vor 1990 und sind immer noch sehr selten^[129]. Man geht allgemein davon aus, daß Pd⁰-Spezies, die durch Phosphanliganden stabilisiert werden, im Katalysecyclus auftreten^[127]. Das bedeutet zugleich, daß die Tatsache, daß Stickstoffdonoren im allgemeinen für die Stabilisierung von niedrigen Oxidationsstufen der späten Übergangsmetalle eher ungeeignet sind, erklären könnte, warum der alternative Einsatz von Stickstoffliganden kaum in Erwägung gezogen wurde.

Einer von uns hat kürzlich gezeigt, daß das Alkaloid (–)-Spartein ein effizienter induzierender Ligand für die asymmetrische allylische Alkylierung ist^[130, 131]. Mit ihm wurden optische Ausbeuten bis 85 % ee in der Alkylierung einfacher 1,3-disubstituierter Allylacetate mit dem Anion von Dimethylmalonat als Nucleophil erhalten. Der Pd^{II}-Komplex [Pd(η^3 -C₃H₅)(Spartein)]PF₆ wurde als Katalysatorvorläufer verwendet (Schema 49). Die entsprechenden η^3 -Cyclohexenyl- und η^3 -1,1,3-Triphenylallylkomplexe, die als Zwischenstufen in der katalytischen Alkylierung von Cyclohexenylacetat bzw. 1,1,3-Triphenylallyacetat postuliert wurden, wurden röntgenographisch charakterisiert^[130b]. Die katalytische Aktivität solcher Spartein-Pd-Komplexe wurde qualitativ als um eine oder zwei Größenordnungen geringer als die der Phosphan-Pd-Systeme geschätzt^[130a]. (Diese Faustregel scheint auch auf andere stickstoffhaltige Systeme anwendbar zu sein; siehe unten.)

Hochenantioselektive Katalysatoren, die Bis(dihydrooxazol)- oder 5-Azasemicorrin-Liganden enthalten, wurden von Pfaltz et al. verwendet^[63, 75]. Unter Bedingungen, bei denen das Nucleophil in situ aus Dimethylmalonat, *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-acetamid und einer cokatalytischen Menge KOAc in CH₂Cl₂ gebildet wurde, wurden die Alkylierungsprodukte in sehr hohen optischen Ausbeuten (bis 95 % ee) erhalten. Kürzlich haben Pfaltz und von Matt^[132a] sowie Helmchen und Sprinz^[132b] unabhängig voneinander (Phosphinoaryl)dihydrooxazole als P,N-Liganden entwickelt, die aktivere und selektivere Katalysatoren für diese Reaktion ergeben (Schema 49). Thienyldihydrooxazol-Liganden wurden von Frost und Williams^[132c] verwendet. Diese erwiesen sich aber sowohl bezüglich der Aktivität als auch



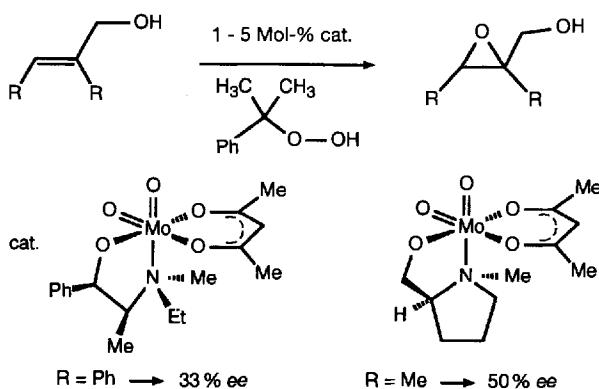
Schema 49. Durch Pd-Komplexe mit chelatisierenden Stickstoffliganden katalysierte asymmetrische allylische Alkylierung.

bezüglich der Selektivität als schlechter als die zuvor genannten P,N-Systeme (Schema 49).

Wir haben kürzlich einen neuartigen asymmetrischen Bis(pyrazolyl)methan-Liganden beschrieben^[133], der sich von Menthon ableitet und gute Enantioselektivitäten (bis 83 % ee) in der Standardalkylierungsreaktion mit 1,3-Diphenylallylacetat ermöglichte (Schema 49). Es zeigte sich, daß ein Äquivalent Chlorid, das z.B. in der Lösung vorhanden ist, wenn der Katalysator in situ aus dem Zweikernkomplex [Pd₂(η^3 -C₃H₅)₂Cl₂] und dem Liganden hergestellt wird, die Stereoselektivität günstig beeinflußt. Ein derartiger Halogenid-Effekt, der möglicherweise auch in den Systemen von Pfaltz et al. eine wichtige Rolle spielt, ist noch nicht verstanden, gibt jedoch Anlaß zu der Hoffnung, daß künftige mechanistische Studien zu weiteren Verbesserungen dieser „alten“ Reaktion führen könnten.

5.12. Asymmetrische Oxidationen

Vor dem Aufkommen der Sharpless-Epoxydierung allylischer Alkohole mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP), die durch Titan tartrate katalysiert wird^[134], waren mehrere Berichte über den Einsatz von Molybdän-^[135] und Vanadiumkatalysatoren^[136] erschienen. Diese enthalten chirale Liganden wie Ephedrin- und Prolin-Derivate. Fälle, in denen der Stickstoffdonor direkt mit dem Metall wechselwirkt, sind in Schema 50 aufgeführt. Mit diesen Katalysatoren konnten mäßige bis gute Enantioselektivitäten erreicht werden (bis 50 % ee). Zu beachten ist, daß die in Schema 50 gezeigten Dioxomolybdänkomplexe diastereomere



Schema 50. Ein frühes Beispiel für die asymmetrische Epoxidierung eines allylischen Alkohols mit Cumenshydroperoxid, die durch Mo^{VI} -Komplexe katalysiert wird [135].

Mischungen ergeben können, weil das Metallatom ein stereogenes Zentrum wird.

Nach dem spektakulären Erfolg der Sharpless-Epoxidierung verlief der weitere Fortschritt auf diesem Gebiet nur sehr langsam. Effiziente chirale Katalysatoren für die Epoxidierung nichtfunktionalisierter Olefine wurden erst in den letzten Jahren entwickelt.

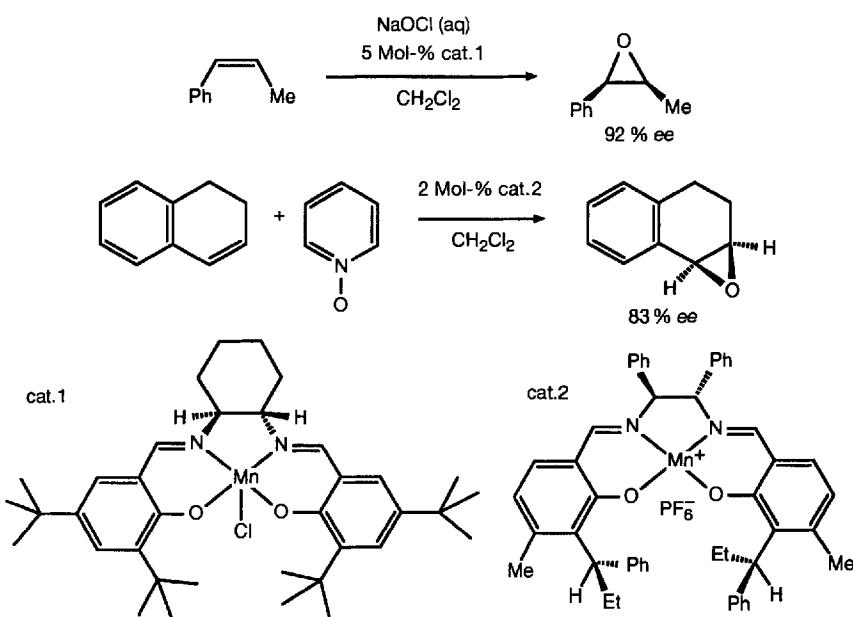
5.12.1. Asymmetrische Epoxidierung einfacher Olefine

Kochi et al. haben gezeigt, daß achirale Mn^{III} - und Cr^{III} -Komplexe, die Salen-artige Liganden (Salen = N,N' -Bis(salicylidien)-ethylenediamin) enthalten, die Epoxidierung von nichtfunktionalisierten Olefinen z.B. mit Iodosylbenzol als Oxidationsmittel katalysieren [137]. Im Falle von Chrom wurde eine Oxochrom-(v)-Spezies als eine Zwischenstufe im Katalysezyklus identifiziert. Eine analoge Oxomangan(v)-Spezies konnte nicht isoliert und charakterisiert werden, doch es gibt vernünftige indirekte Belege für ihre Existenz [137a]. Die Bildung solcher Oxospezies impliziert eine sukzessive Sauerstoffatom-Übertragung vom Oxidationsmittel auf das Metallzentrum und danach auf das Substrat, den „oxygen rebound“ („Sauerstoff-Abprall“) [138]. Unter mechanistischen Gesichtspunkten unterscheiden sich diese Katalysatoren somit wesentlich von den Sharpless-Titan-Katalysatoren.

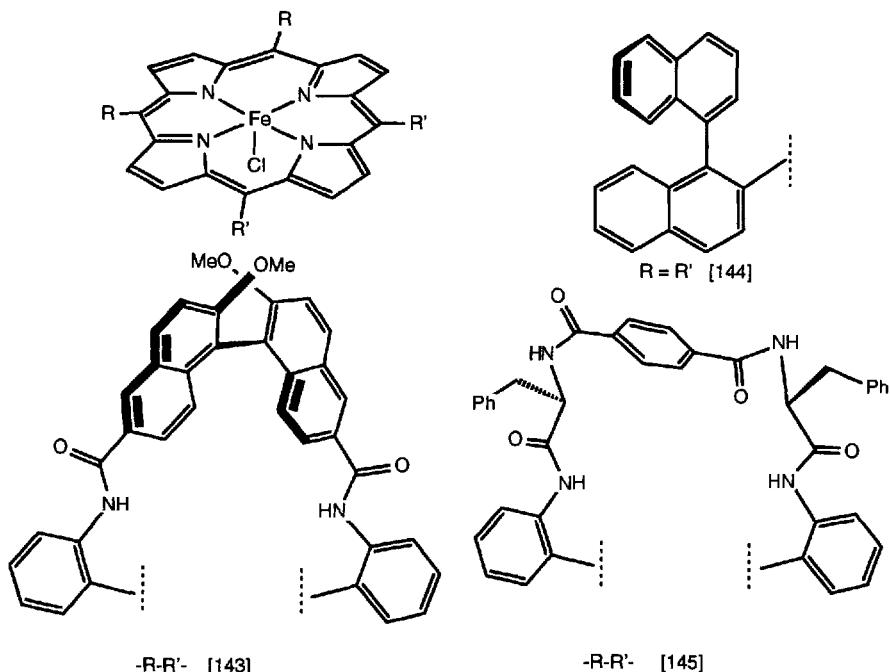
Nach Kochis Pionierarbeiten haben Jacobsen et al. [139] und unabhängig davon Katsuki et al. [140] chirale Derivate des $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ -Komplexes hergestellt. Mit PhIO oder – noch eleganter – wäßrigem NaOCl (kommerzielles Bleichmittel) unter Phasentransfer-Bedingungen konnten so katalytische Epoxidierungen von einfachen Olefinen mit Enantioselektivitäten über 90 % ee erreicht werden. Einige Beispiele sind in Schema 51 gezeigt. Die Chiralität wird im eigentlich planaren Salenmangan-System eingeführt, indem das Ethylenediamin-Rückgrat durch optisch aktive 1,2-Diphenylethylenediamin- oder *trans*-1,2-Diaminocyclohexaneinheiten ersetzt wird. Des weiteren ist es notwendig, daß der

Ligand sterisch anspruchsvolle Substituenten neben den Phenoxyl-Sauerstoffatomen trägt. So haben Jacobsen et al. gezeigt, daß unter Phasentransfer-Bedingungen (mit NaOCl als Oxidationsmittel) eine *tert*-Butylgruppe für hohe Selektivität genügt, und Katsuki et al. konnten beweisen, daß (bei PhIO als Oxidationsmittel) bessere Resultate durch das Einführen einer stereogenen 1-Phenyl-prop-1-yl-Gruppe erhalten werden. Diese Systeme scheinen besonders gut für die Epoxidierung von Z-konfigurierten 1,2-disubstituierten und cyclischen Olefinen geeignet zu sein. So wurden Enantioseiten-Diskriminierungen bis 98 % mit Chromen-Derivaten als Substraten erreicht [139c, d]. Mukaiyama et al. haben kürzlich gezeigt, daß chirale Salenmangan-Komplexe auch für die Epoxidierung von nichtfunktionalisierten Olefinen mit molekularem Sauerstoff als Katalysatoren geeignet sind [141]. Dabei ist zusätzlich Pivalaldehyd als Reduktionsmittel erforderlich. Dies deutet darauf hin, daß das eigentliche Oxidationsmittel möglicherweise ein Hydroperoxid (Peroxopivalinsäure) ist. Diese Befunde zeigen die Flexibilität der Mangankatalysatoren und deren Potential für weitere Entwicklungen und Anwendungen.

Mäßige Enantioselektivitäten (bis 62 % ee) wurden kürzlich von Thornton et al. für die Oxidation von Silylenolethern zu α -Hydroxyketonen mit PhIO beschrieben (Katalysator war ein anderer Salenmangan-Komplex) [142]. Schließlich sind noch die Anstrengungen erwähnenswert, die zur Entwicklung chiral modifizierter Porphyrinliganden unternommen wurden. Groves et al. [143], Kodadek et al. [144], Mansuy et al. [145] und Collman et al. [146] haben peripher funktionalisierte Phosphorinane hergestellt, die stereogene Binaphthyl-, Aminosäure- oder Threitol-Einheiten tragen (Schema 52). Fe^{III}- sowie Mn^{III}-Komplexe derartiger Porphyrinane sind in Kombination mit NaOCl oder PhIO als Oxidationsmittel wirkungsvolle Katalysatoren für die Epoxidierung einfacher Olefine. Dabei können Enantioselektivitäten in Bereich von 15–88 % ee erreicht werden. Die gemeinsame Strategie der geschilderten Ansätze ist offensichtlich: Durch Einführen stereogener Substituenten in den Porphyrinrest (entweder mit ste-



Schema 51. Durch Salen-Mn^{III}-Komplexe katalysierte asymmetrische Epoxidierung von nichtfunktionalisierten Olefinen [139, 140]



Schema 52. Teilstrukturen chiraler Porphyrine, die als Fe^{III}-Komplexe (links oben) in der asymmetrischen Epoxidierung von einfachen Olefinen als Katalysatoren verwendet wurden [143–145].

risch anspruchsvollen und konformativ starren Gruppen oder durch Verbrücken der *meso*-Positionen) erzeugt man eine „chirale Tasche“ um das Metallzentrum. Die bisherigen Resultate sind ermutigend und zeigen Möglichkeiten für weitere Entwicklungen auf.

5.12.2. Osmium-katalysierte Dihydroxylierungen

Die Entwicklung der asymmetrischen, Os-katalysierten Dihydroxylierung von Olefinen durch Sharpless et al. wird als einer der bedeutendsten Fortschritte der letzten Jahre in der Homogenkatalyse angesehen. Der Anwendungsbereich sowie die mechanistischen Aspekte dieser Reaktion wurden detailliert untersucht und in ausgezeichneten Übersichten zusammengefaßt^[147]. Darum werden hier nur die Aspekte im Zusammenhang mit der Verwendung von Stickstoffliganden erläutert.

Es ist seit Jahrzehnten bekannt, daß Pyridine oder tertiäre Amine die Addition von OsO₄ an Olefine beschleunigen^[148]. Cinchona-Alkaloloide als induzierende Agentien in der stöchiometrischen Osmolylierung von Olefinen wurden 1980 von Sharpless et al. eingeführt^[149]. In den folgenden Jahren haben mehrere Autoren die Verwendung von chelatisierenden Diaminen als chirale Hilfsstoffen in dieser Reaktion beschrieben^[150]. Einige davon sind in Schema 53 gezeigt. Enantioselektivitäten von nahezu 100% ee wurden erreicht, aber für keines dieser Diamin-systeme konnte eine katalytische Variante der Reaktion entwickelt werden. Der Durchbruch kam 1988, als Sharpless et al. eine katalytische Version der Dihydroxylierung mit dem OsO₄/Cinchona-System und *N*-Methylmorpholin-N-oxid als ein Cooxidans beschrieben^[151]. In den folgenden Jahren haben sie das Verfahren weiterentwickelt und optimiert^[152]. Speziell durch die Verwendung von K₃[Fe(CN)₆] als Cooxidans in einem Zweiphasensystem und das Testen einer Vielzahl von Cinchona-Alkaloid-Derivaten konnte der Anwendungsbereich dieser ka-

talytischen Reaktion beachtlich erweitert werden. So wurden für eine große Vielfalt an Olefinen exzellente Enantioselektivitäten (> 95 % ee) erreicht. Die neue Klasse der Phthalazinliganden, (DHQD)₂-PHAL und (DHQ)₂-PHAL, die zwei Alkaloideinheiten im Molekül vereinen, sind Derivate von Dihydrochinidin (DHQD) bzw. Dihydrochinin (DHQ). Weil DHQD und DHQ ein Pseudoenantiomerenpaar sind, sind beide optischen Isomere der Dihydroxylierungsprodukte mit bemerkenswert ähnlichen Stereoselektivitäten zugänglich^[152a].

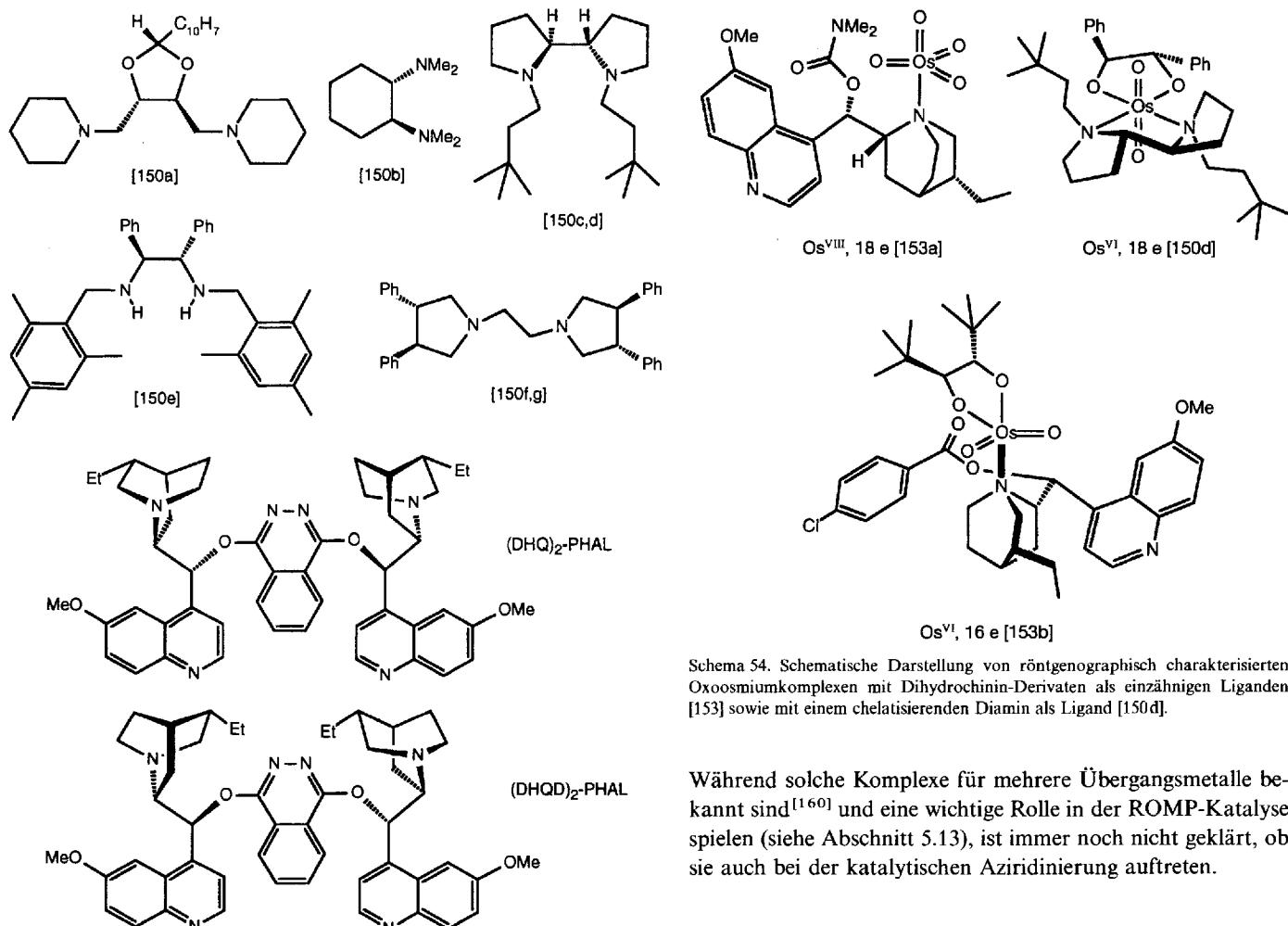
Ein sehr wichtiges Charakteristikum der Cinchona-Alkaloid-Derivate ist, daß nur das Chinuclidin-Stickstoffatom ans Metallzentrum koordiniert, d. h. sie fungieren als einzähnige Liganden. Ein röntgenographisch charakterisierter Komplex sind in Schema 54 oben links dargestellt^[153a]. Die Dioxoosmium(vi)-diolato-Komplexe (Osmatester), die bei der Reaktion von [OsO₄-Amin] mit einem Olefin während des Katalysezyklus entstehen,

sind nur dann koordinativ ungesättigte Spezies (16 e), wenn einzähnige Aminliganden verwendet werden (Schema 54 unten). Wie von Sharpless et al. ausgeführt wurde^[154], wird diese koordinative Unsättigung jedoch benötigt, um die Reoxidation des Osmatesters und dessen Hydrolyse zu erreichen. Ein koordinativ abgesättigtes System (z.B. bei Verwendung eines chelatisierenden Diamins (Schema 54 oben rechts) oder eines Amins im Überschuß) läßt sich nicht rasch reoxidieren/hydrolysieren. Dieser Umstand bietet eine Erklärung dafür, daß chelatisierende Diamine trotz der exzellenten stereochemischen Resultate in stöchiometrischen Reaktionen nicht in katalytischen Prozessen verwendet werden können.

Ein spekulativer Vorschlag zum Mechanismus der Os-katalysierten Dihydroxylierung wurde von Corey et al. veröffentlicht^[155a,b]: Die Cinchona-Liganden mit ihren zwei Alkaloidresten sollen zwei OsO₄ unterbringen können, die an die Chinuclidin-Stickstoffatome gebunden sind und die in einer Komplexform wechselwirken, in der anderen nicht. Während die offene Form isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden konnte, soll die dioxoverbrückte, reaktivere Form am Katalysezyklus beteiligt sein (Schema 55). In einer kürzlich erschienenen Mitteilung^[155c] haben Sharpless et al. jedoch gezeigt, daß die katalytische Dihydroxylierung bezüglich Osmium eine Kinetik 1. Ordnung aufweist. Dies wirft die Frage auf nach der Relevanz des Postulats von Corey.

5.12.3. Asymmetrische Aziridinierung

Ein eng mit der Epoxidierung verwandtes Thema ist die Aziridinierung, d. h. die Bildung eines Aziridins aus einem Olefin und einem Nitren-liefernden Reagens^[156]. Eine wichtige Entdeckung wurde 1991 im Arbeitskreis Evans gemacht^[157a], als die katalytische Aktivität von Cu¹-Salzen entdeckt wurde. So katalysiert die einfache Verbindung [Cu(NCMe)₄]ClO₄ die Aziridinierung



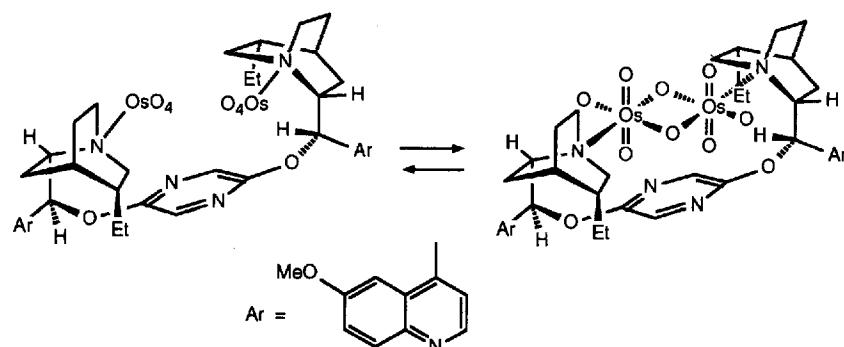
Schema 53. Eine Auswahl von chiralen, chelatisierenden Diaminen, die in der stöchiometrischen Osmolylierung von Olefinen verwendet wurden [150], sowie die den neuesten Stand der Entwicklung widerspiegelnden Dihydrochinin- und Dihydrochinidinliganden für die katalytische Dihydroxylierung [152]. $C_{10}H_7$ = Naphthyl.

verschiedener Olefine mit dem Iodreagens $\text{PhI} = \text{NTs}$ wirkungsvoll. Inzwischen haben andere Arbeitskreise gezeigt, daß mehrere Salenmetallkomplexe diese Reaktion katalysieren^[158], aber erst vor sehr kurzer Zeit wurden hohenantioselektive Cu^I-Katalysatoren entdeckt. Mit CuOTf und Bis(dihydrooxazol)-Liganden (diese Katalysatoren sind auch bei Cyclopropanierungen sehr erfolgreich; siehe Abschnitt 5.5.1) erhielten Evans et al. bei der Aziridinierung α,β -ungesättigter Ester optische Ausbeuten bis 97% ee (Schema 56). Die Aziridine selbst sind geeignete Vorläufer für die Synthese von α -Aminosäure-Derivaten^[157b]. Die Synthese eines weiteren, bemerkenswert einfachen, chiralen, zweizähnigen Liganden wurde von Jacobsen et al. vermeldet (L^2 in Schema 56)^[159]. Ein gemeinsames Merkmal dieser beiden ersten erfolgreichen Ansätze ist die Verwendung neutraler, C_2 -symmetrischer N,N-Liganden. In Analogie zur Cyclopropagation und zur Mn-katalysierten Epoxidierung kann auch hier der Transfer über die intermediäre Bildung eines Metallkomplexes – hier des Imidokomplexes – erfolgen.

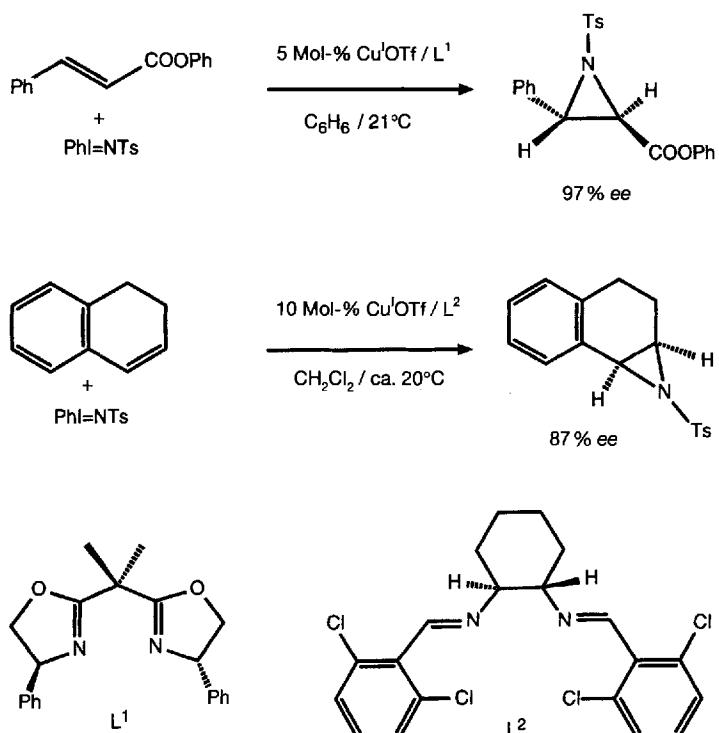
Während solche Komplexe für mehrere Übergangsmetalle bekannt sind^[160] und eine wichtige Rolle in der ROMP-Katalyse spielen (siehe Abschnitt 5.13), ist immer noch nicht geklärt, ob sie auch bei der katalytischen Aziridinierung auftreten.

5.13. Verschiedene Reaktionen

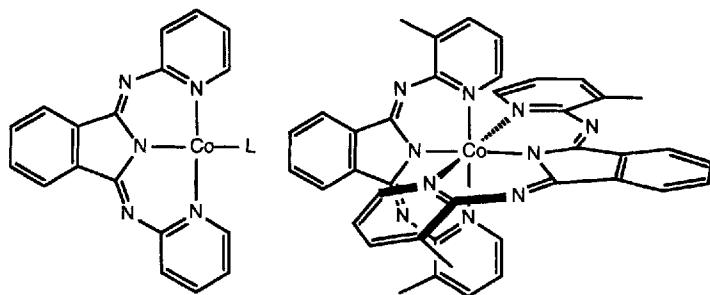
Die Oxidation von Cyclohexan durch Luft, die eine Mischung aus Cyclohexanol und Cyclohexanon ergibt, ist ein wichtiger industrieller Prozeß^[161]. Die Reaktion, bei der Cyclohexylhydroperoxid als Zwischenstufe auftritt, wird durch ein kohlenwasserstofflösliches Co^{II}-Carboxylat katalysiert. Dessen Aufgabe ist die Zersetzung des Hydroperoxids. Tolman, Ittel et al. haben 1988 berichtet, daß Bis(2-pyridylimino)dihydroisoindolatocobalt-Komplexe sehr aktive und langlebige Katalysatoren für diese Oxidation sind^[162] (Schema 57). Die Vorteile solcher Komplexe gegenüber den konventionellen Katalysatoren sind ihre höhere Aktivität bei niedrigen Temperaturen und höheren Peroxidkon-



Schema 55. Struktur eines zweikernigen Oxoosmiumkomplexes (röntgenographisch charakterisiert) und dessen postulierte reaktivere dioxoverbrückte Form [155].



Schema 56. Durch Cu^I-Komplexe katalysierte asymmetrische Aziridinierung von Olefinen [157b, 159].



Schema 57. Cobaltkatalysatoren mit Bis(pyridylimido)dihydroisoindololatliganden für die Oxidation von Cyclohexan (L = RCOO⁻ oder zweiter Ligand) [162].

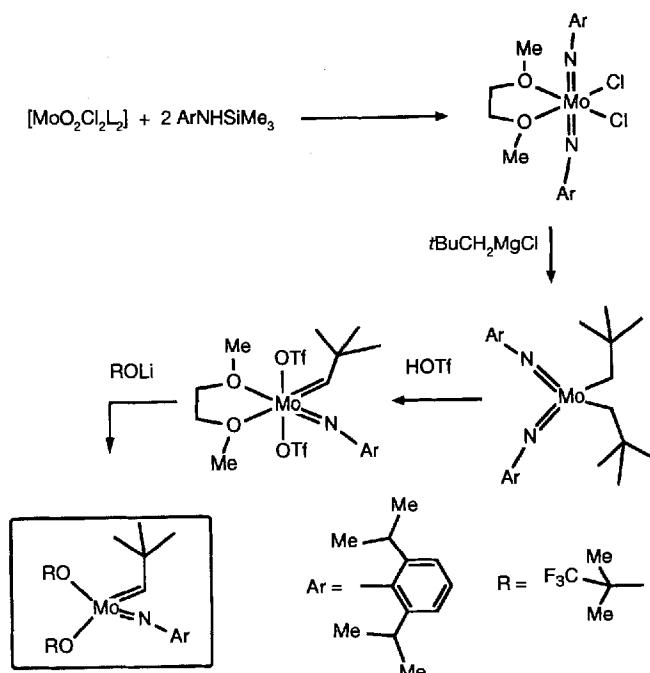
zentrationen (höherer Umsatz). Porphyrin- und Phthalocyanincobaltkomplexe erwiesen sich ebenfalls als wirksame Katalysatoren^[162].

In den vergangenen Jahren wurden gut definierte Katalysatoren für die Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) entwickelt. Ausgehend von (üblicherweise) gespannten cyclischen Olefinen ist es jetzt möglich, durch ROMP Homopolymere und Block-Copolymere mit einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung herzustellen^[163]. Die besten Katalysatoren sind pseudotetraedrische Alkyldenkomplexe mit Molybdän oder Wolfram in der formalen Oxidationsstufe +vi. Die Koordinationssphäre des Metallzentrums in diesen Komplexen bilden zwei sperrige Alkoxide und ein sterisch anspruchsvoller Imidoligand. Diese Ligandenkombination sichert eine genügende Stabilität der Alkyldenkomplexe, indem z.B. intermolekulare Ligandenaustauschreaktionen oder andere Zersetzungreaktionen verhindert werden. Zugleich ist aber auch die Koordination des Substrats unter Bildung eines fünffach koordinierten Komplexes und somit die Umwandlung in den intermediären Metallacy-

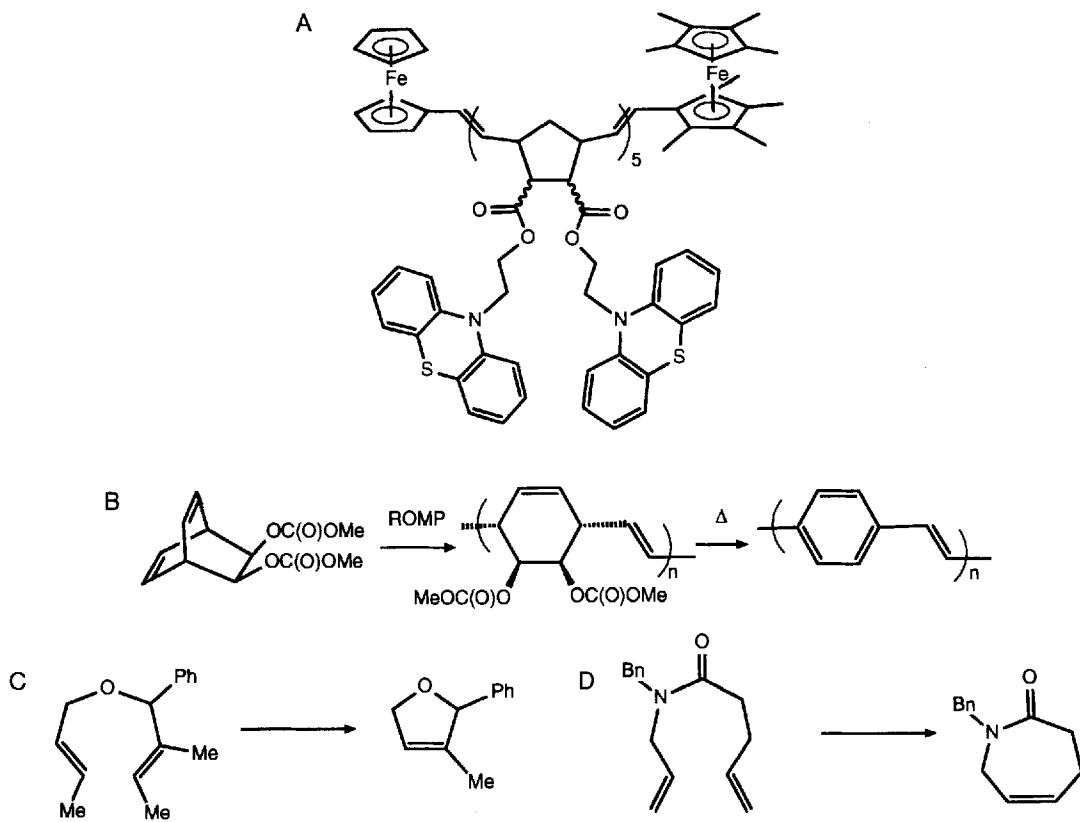
clobutankomplex noch möglich^[164a]. Einer der beiden Imidoliganden spielt auch eine Rolle als Schutzgruppe in einem Katalysatorvorläufer, in dem er das selektive Einbringen von zwei Alkylliganden ermöglicht^[164]. Die Synthese solcher Imidokomplexe ist in Schema 58 illustriert. Mehrere dieser Komplexe wurden röntgenographisch charakterisiert und zeigen die Besonderheit des NAr-Liganden: Wegen des relativen Elektronenmangels am Metallzentrum tritt ein starker Donoreffekt des freien N-Elektronenpaares auf. Dies bewirkt eine scheinbare sp-Hybridisierung am Stickstoffatom, was zu einem M-N-C-Winkel nahe 180° führt. Dementsprechend ist der M-N-Abstand in der Größenordnung von 1.70–1.75 Å sehr kurz, ja sogar kürzer als der M-C-Abstand der Alkyldienliganden (1.85–1.95 Å)^[164].

Mit ROMP-Katalysatoren gelang kürzlich z.B. die Synthese von kleinen Block-Copolymeren mit redoxaktiven Gruppen (Schema 59 A). Die wohldefinierte Elektrochemie solcher Copolymeren in Lösung wurde von Schrock, Wrighton et al. beschrieben^[165].

Grubbs et al. haben gezeigt, daß das interessante Polymer Poly(1,4-phenylenvinylen) leicht via ROMP zugänglich ist (Schema 59 B)^[166] und daß der in Schema 57 gezeigte Katalysator in der Ringschluß-Olefinketathese von Diolefinen für die Synthese von Sauerstoff- und Stickstoffheterocyclen verwendet werden kann^[167] (Schema 59 C + D). Ein Alkyldenoxowolfram(vi)-Komplex mit einem Tris(pyrazolyl)borato-Liganden wurde von Boncella et al.^[168] als außergewöhnlich stabiler ROMP-Katalysator beschrieben. Er wird aus einem Alkylidintrichlorokomplex durch Ligandenaustausch und Behandlung mit neutralem Aluminiumoxid hergestellt (Schema 60) und erwies sich in Gegenwart von AlCl₃ als Cokatalysator als sehr aktiver ROMP-Katalysator für die Polymerisation z.B. von Cycloocten und Norbornen. Die Rolle der Lewis-Säure AlCl₃ wird in der Abspaltung des Chloridliganden unter Bildung einer koordinativ ungesättigten kationischen Alkyldenspezies vermutet, die als eigentlicher Katalysator wirkt^[168].



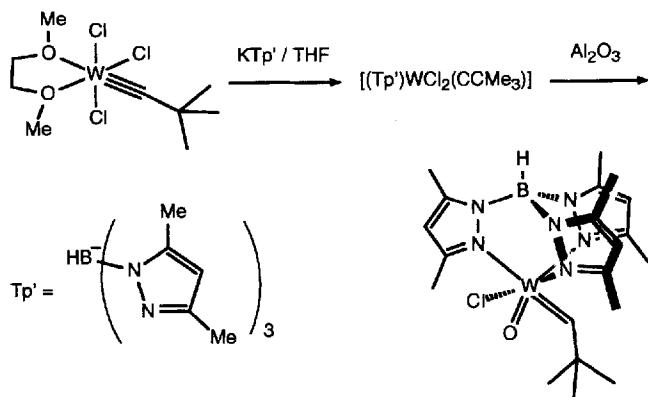
Schema 58. Synthese eines Mo-ROMP-Katalysators mit Imidoligand [164a]. L = thf.



Obwohl nicht direkt für die Homogenkatalyse von Bedeutung, sollte das einzigartige Reaktionsmuster, das durch das Komplexfragment $[Os(NH_3)_5]^{n+}$, $n = 2,3$, bei Arenen ausgelöst wird und von Harman, Taube et al. entdeckt wurde^[169], in dieser Übersicht nicht fehlen. Wenn Pentaammin-Os^{III}-, aber auch -Ru^{III}-Salze in Gegenwart von Benzol reduziert werden, bilden sich die außerordentlich stabilen Komplexe $[M^{II}(NH_3)_5(\eta^2-C_6H_6)]^{2+}$. Dieses Verhalten ist zuvor bei solchen Amminkomplexen nicht beobachtet worden. Die Aren-Derivate gehen glatte Aren-Substitutionsreaktionen ein. Am wichtigsten ist aber, daß an ihnen selektive Hydrierungen und elektrophile Substitutionen möglich sind. So kann ein koordiniertes, substituiertes Aren stereospezifisch (z.B. in Gegenwart eines Heterogenkatalysators) zum entsprechenden η^2 -Cyclohexen-Derivat hydriert werden (Schema 61 A). Des weiteren kann die elektrophile Sub-

stitution an einem koordinierten Phenol-Derivat, z.B. durch Maleinsäureanhydrid (als potentiellem Acylierungsagens), mechanistisch als 1,4-Addition betrachtet werden (Schema 61 B). Diese Art von Reaktion hat sich auch als nützlich in der Entaromatisierung von β -Östradiol durch direkte stereospezifische 1,4-Alkylierung erwiesen (Schema 61 C).

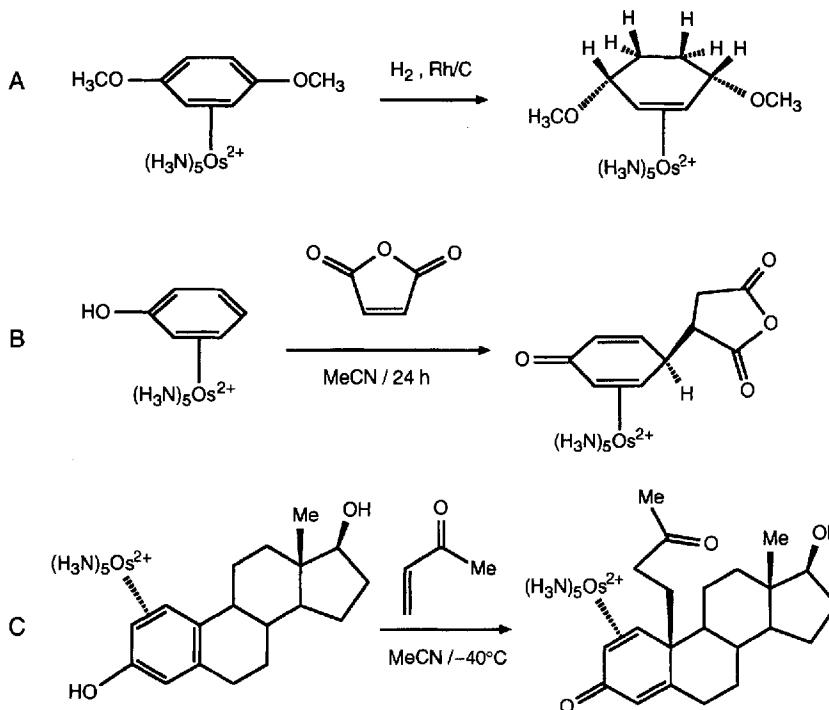
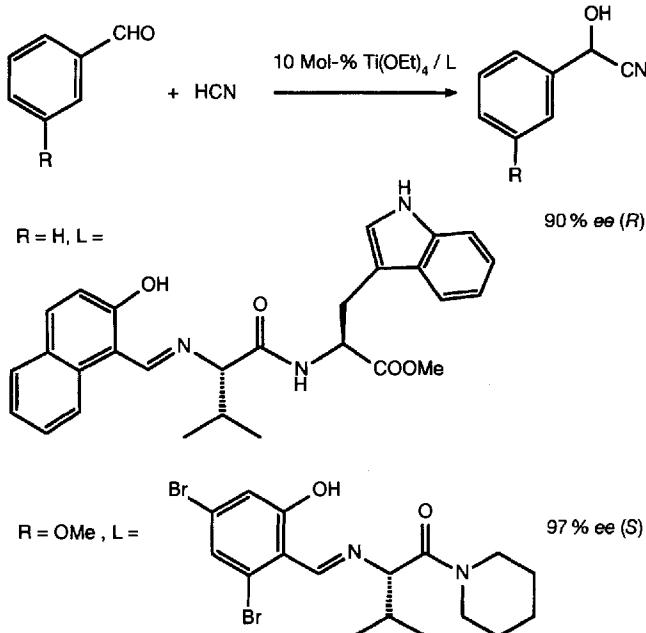
Schließlich ist noch ein 1992 erschienener Bericht von Inoue et al.^[170] über die Ti-katalysierte Bildung von Cyanhydrinen erwähnenswert, um wieder auf asymmetrische Reaktionen zurückzukommen (Schema 62): Selektivitäten bis 97% ee wurden in der Addition von HCN an Aldehyde in Gegenwart von 10 Mol-% Ethyl- oder Isopropylorthotitanat und einer Schiffsschen Base eines Peptids als Ligand erhalten. MM2-Rechnungen legen nahe, daß solche Schiffsschen Basen als dreizähnige O,N,O-Liganden fungieren, wobei das Carbonyl-Sauerstoffatom der Peptidbindung an das Metallzentrum koordiniert ist. Durch wohlüberlegte Wahl des Ligandensystems unter ausschließlicher Verwendung natürlicher Aminosäuren lassen sich beide Enantiomere der Produkte mit hohen ee-Werten herstellen (siehe Schema 62).



Schema 60. Synthese eines außerordentlich stabilen Alkylenwolframkomplexes für die Verwendung als ROMP-Katalysator [168].

6. Schlußbemerkungen

Stickstoffliganden spielen in der modernen Organometallchemie und in der Homogenkatalyse eine wichtige Rolle. Die Eigenchaften und Reaktivitäten vieler in der Literatur beschriebener Komplexe, die solche Donoren enthalten, können verstanden werden, wenn man die allgemeinen Regeln der Koordinationschemie berücksichtigt. Daher ist es im Hinblick auf ihr koordinatives Verhalten entscheidend, die wichtigsten Unterschiede

Schema 61. Reaktionen mit dem $\text{Os}(\text{NH}_3)_5$ -System von Harman, Taube et al. [169].

Schema 62. Durch Ti-Peptid-Komplexe katalysierte asymmetrische Addition von HCN an Aldehyde [170].

zwischen Stickstoff- und Phosphorliganden zu erkennen: 1. Die π -Rückbindungsähnlichkeit von N-Donoren ist nicht signifikant, so daß sie für die Stabilisierung von Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen ungeeignet sind. 2. Der *trans*-Effekt, der durch N-Donoren ausgeübt wird, ist gegenüber dem der meisten anderen Liganden, die in der Organometallchemie angetroffen werden, vernachlässigbar, weshalb N-Liganden normalerweise ziemlich leicht substituiert werden. 3. Die Reaktivität z.B. von Alkylübergangsmetallkomplexen mit N-Donoren ist im allgemeinen hoch.

Bei der überwiegenden Mehrheit der beschriebenen Reaktionen wurden Stickstoffliganden als Teil eines chelatisierenden Systems verwendet, das auch noch andere Donatoratome wie C, O, P und S enthält. Dies gilt speziell für die Anwendungen in der Homogenkatalyse, wie sie in Abschnitt 5 besprochen wurden. Dort haben Stickstoffliganden eine Reihe wichtiger Entwicklungen auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese ermöglicht. In den vergangenen Jahren wurden die Fortschritte hier auf eine sehr empirische Art vor allem von synthetisch orientierten Arbeitskreisen erzielt, weil chirale Stickstoffliganden oft leicht aus dem Chiral Pool zugänglich sind. Daher ist man versucht zu sagen, daß der Erfolg dieser Liganden den Organikern zu verdanken ist. Die Fülle der homogen katalysierten Reaktionen sollte jedoch aus dem Blickwinkel der Koordinationschemie auch Anreiz für systematischere Studien sein.

Die Autoren sind dem kürzlich verstorbenen Prof. G. Geier zu großem Dank verpflichtet für seine wertvolle Hilfe bei der Auswahl und kritischen Wertung der kinetischen Daten sowie für die gründliche Diskussion des Abschnittes über die Gleichgewichte in Lösung.

Eingegangen am 18. Juni 1993 [A 5]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Markus Hobi, Zürich

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper Collins, New York, 1993, Kapitel 11–13.
- [2] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1987; b) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley, New York, 1986; c) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York, 1988; d) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1992; *Organometal-chemie*, Teubner, Stuttgart, 1988; e) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1992.
- [3] a) C. A. McAuliffe, W. Levenson, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979; b) E. C. Alyea, *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes* (*Adv. Chem. Ser.* **1982**, 196); c) *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes* (Hrsg.: L. H. Pignolet), Plenum, New York, 1983; d) C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987, S. 989–1066.
- [4] Siehe beispielsweise a) W. J. Evans, S. E. Foster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 79–94; b) W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 131–177; c) T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 173–279.
- [5] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1990.
- [6] Siehe beispielsweise a) S. J. Ashcroft, C. T. Mortimer, *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, London, 1970; b) *Bonding Energies in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: T. J. Marks) (*ACS Symp. Ser.* **1990**, 428).
- [7] J. K. Kochi, *Organometallic Mechanism and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978.
- [8] Siehe z.B. Lit. [2c], S. 154–159.
- [9] Siehe z.B. Lit. [2a], S. 322–343.
- [10] Siehe z.B. Lit. [7], S. 293–310.
- [11] W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Organometallics* **1982**, 1, 155–169.
- [12] Siehe z.B. Lit. [7], Kapitel 14.
- [13] a) C. M. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New York, 1965; b) F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1967; c) R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991.

- [14] D. W. Margerum, G. R. Cayley, D. C. Weatherburn, G. K. Pagenkopf, *Coordination Chemistry (ACS Monogr. 1978, 174)*.
- [15] G. Geier, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 94–105.
- [16] F. Basolo, J. Chatt, H. B. Gray, R. G. Pearson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2207–2215.
- [17] J. K. Burdett, *Molecular Shapes. Theoretical Models in Inorganic Stereochemistry*, Wiley, New York, **1980**, Kapitel 9, zit. Lit.
- [18] R. H. Holyer, C. D. Hubbard, S. F. A. Kettle, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 929–935.
- [19] H. Hagnauer, G. C. Stocco, R. S. Tobias, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 179–191.
- [20] Siehe Lit. [1], S. 394–413.
- [21] P. B. Armentrout, *Periodic Trends in Transition Metal Bonds to Hydrogen, Carbon and Nitrogen (ACS Symp. Ser.* **1990**, *428*, 18–23).
- [22] J. A. Connor, *Thermochemical Studies of Organo-Transition Metal Carbonyls and Related Compounds (Top. Curr. Chem.* **1977**, *71*, 71–110).
- [23] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348; siehe auch H. C. Clark, *Isr. J. Chem.* **1976/1977**, *15*, 210–213; T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 89–116; b) A. L. Seligson, W. C. Troglar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2520–2527.
- [24] a) H. C. Brown, H. Bartholomay, Jr., M. D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 435–442; b) H. C. Brown, S. Sujishi, *ibid.* **1948**, *70*, 2878–2881; c) H. C. Brown, *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, 424–431.
- [25] a) K. P. Byers, A. J. Canty, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1722–1724; b) T. G. Appleton, J. R. Hall, M. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 139–149.
- [26] Siehe beispielsweise R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331–338, zit. Lit.
- [27] Für Übersichten siehe beispielsweise a) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327–352; b) M. I. Bruce, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 75–89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 73–87; c) E. C. Constable, *Polyhedron*, **1984**, *3*, 1037–1057; d) A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233–252.
- [28] Siehe beispielsweise a) N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6254–6260; b) K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, *ibid.* **1977**, *99*, 7878–7886.
- [29] Für Übersichten siehe beispielsweise a) S. Trofimenco, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115–210; b) P. K. Buyers, A. J. Canty, R. T. Honeyman, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 1–65.
- [30] B. W. Davies, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1843–1848.
- [31] R. J. Restivo, G. Ferguson, D. J. O'Sullivan, F. J. Lalor, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 3046–3052.
- [32] R. B. King, A. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1334–1338.
- [33] J. S. Thompson, R. L. Harlow, J. F. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3522–3527.
- [34] a) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681–1694; b) J. Terheijden, G. van Koten, J. L. de Booys, H. J. C. Ubbels, C. H. Stam, *Organometallics* **1983**, *2*, 1882–1884; c) D. M. Grove, G. van Koten, W. P. Mul, R. Zoet, J. G. M. van der Linden, J. Legters, J. E. J. Schmitz, N. W. Murrall, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2466–2473, zit. Lit.; d) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, B. Krijnen, C. H. Stam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 317–324; e) H. C. L. Abbenhuis, N. Feiken, D. M. Grove, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, P. van der Sluis, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9773–9781; f) D. M. Grove, G. van Koten, A. H. M. Verschueren, *J. Mol. Catal.* **1988**, *45*, 169–174.
- [35] a) H. tom Dieck, H. J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 191–197; b) H. tom Dieck, R. Diercks, L. Stamp, H. Bruder, T. Schuld, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1943–1950; c) J. C. M. Sinnema, G. B. H. Fendesak, H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 237–250; d) K. Vrieze, *ibid.* **1986**, *300*, 307–326; e) K.-U. Baldenius, H. tom Dieck, W. A. König, D. Icheln, T. Runge, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 338–340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 305–307.
- [36] a) P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1–10; b) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350–3359, 3360–3364; siehe auch P. Binger, M. J. Doyle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1289–1292.
- [37] a) B. Kräutler, *Chimia* **1987**, *41*, 277–292; b) R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3 (Hrsg.: R. Scheffold), Salle + Sauerländer, Frankfurt, **1983**, S. 355–440.
- [38] Siehe Lit. [2b], S. 201.
- [39] Siehe beispielsweise J. W. Scott in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, S. 1–226.
- [40] K. E. Koenig in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1985**, S. 71–101.
- [41] a) W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, C.-H. Huang, A. C. Willis, E.-S. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 988–993; b) W. R. Cullen, J. D. Woollins, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1793–1799; c) T. D. Appleton, W. R. Cullen, S. V. Evans, T.-J. Kim, J. Trotter, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 5–21.
- [42] a) Y. Ohgo, S. Takeuchi, Y. Natori, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2124–2135; b) S. Takeuchi, Y. Ohgo, *ibid.* **1981**, *54*, 2136–2141; c) *ibid.* **1984**, *57*, 1920–1928; d) Y. Ohgo, Y. Tashiro, S. Takeuchi, *ibid.* **1987**, *69*, 1549–1551.
- [43] a) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345; b) *Mod. Synth. Methods* **1989**, *5*, 199–248.
- [44] U. Leutenegger, A. Madin, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 61–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 60–61. Unter den gleichen Bedingungen werden α,β -ungesättigte Carboxamide mit leicht höheren Enantioselektivitäten reduziert: P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 691–700.
- [45] S. Wallbaum, J. Martens, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1475–1504.
- [46] a) A. Hirao, S. Itsuno, S. Nakahama, N. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 315–317; b) S. Itsuno, A. Hirao, S. Nakahama, N. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 1673–1675.
- [47] S. Itsuno, Y. Sakurai, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 395–396.
- [48] a) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551–5553; b) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C.-P. Chen, V. K. Singh, *ibid.* **1987**, *109*, 7925–7926; c) E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6275–6278; d) E. J. Corey, C.-P. Chen, G. A. Reichard, *ibid.* **1989**, *30*, 5547–5550.
- [49] G. Bringmann, T. Hartung, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 782–783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 761–762.
- [50] a) A. V. R. Rao, M. K. Gurjar, P. A. Sharma, V. Kaiwar, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2341–2344; b) A. V. R. Rao, M. K. Gurjar, V. Kaiwar, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 859–862.
- [51] a) W. Behnen, C. Daelsberg, S. Wallbaum, J. Martens, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2143–2155; b) J. Martens, C. Daelsberg, W. Behnen, S. Wallbaum, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 347–350; c) S. Wallbaum, J. Martens, *ibid.* **1991**, *2*, 1093–1096; K. Stingl, J. Martens, S. Wallbaum, *ibid.* **1992**, *3*, 223–226.
- [52] I. K. Youn, S. Lee, C. S. Pak, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4453–4456.
- [53] K. Tanaka, J. Matsui, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1311–1312.
- [54] E. J. Corey, M. Azimioara, S. Sarshar, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3429–3430.
- [55] a) V. Nevalainen, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1563–1572; b) D. K. Jones, D. C. Liotta, I. Shinkai, D. J. Mathre, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 799–801.
- [56] a) E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3431–3434; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1906–1908.
- [57] B. T. Cho, Y. S. Chun, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1583–1590.
- [58] Dieses Thema wurde bereits in einer Übersicht diskutiert: G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051–1069.
- [59] Siehe beispielsweise S. Gladiali, L. Pinna, G. Delogu, S. De Martin, G. Zassinovich, G. Mestroni, *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, *1*, 635–648.
- [60] a) M. Chou, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin, A. P. Zipp, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3989–3997; b) D. Mahajan, C. Creutz, N. Sutin, *ibid.* **1985**, *24*, 2063–2067.
- [61] a) G. Zassinovich, R. Bettella, G. Mestroni, N. Bresciani-Pahor, S. Geremia, L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 187–202; b) S. De Martin, G. Zassinovich, G. Mestroni, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 9–11.
- [62] J. Kaschig (CIBA-GEIGY), EP-B 0246 194 A2, **1985**; EP-B 0 246 195 A1, **1985**; EP-B 0 246 196 A1, **1985**; EP-B 0 251 994 A1, **1986**.
- [63] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240.
- [64] Für eine Übersicht siehe H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921–931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897–907, zit. Lit.
- [65] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weintraub, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946–5952.
- [66] a) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499–507; b) H. Brunner, A. Kürzinger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 413–424; siehe auch c) C. Botteghi, A. Schionato, G. Chelucci, H. Brunner, A. Kürzinger, U. Obermann, *ibid.* **1989**, *370*, 17–31; d) H. Brunner, R. Becker, G. Riepl, *Organometallics* **1984**, *3*, 1354–1359; e) H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1330–1354.
- [67] a) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, M. Kondo, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4306–4309; b) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500–508; c) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *ibid.* **1989**, *8*, 846–848; d) H. Nishiyama, S. Yamaguchi, S.-B. Park, K. Itoh, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *4*, 143–150.
- [68] T. Hayashi, Y. Matsumoto, I. Morikawa, Y. Ito, *Tetrahedron Asymmetry* **1990**, *1*, 151–154; siehe auch T. Hayashi, S. Hengrasme, Y. Matsumoto, *Chem. Lett.* **1990**, 1377–1380.
- [69] J. Salauñ, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1247–1270.
- [70] Für Übersichten siehe a) M. P. Doyle, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, *110*, 305–316; b) *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939; c) G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 75–253; d) M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411–432; e) M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 348.
- [71] a) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriyuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239–5242; b) *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655–3669; c) R. Noyori, H. Takaya, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1242–1245.
- [72] a) T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1839–1844; b) T. Aratani, Y. Noyoshi, T. Nagase, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 685–688; c) *ibid.* **1977**, 2599–2602; d) *ibid.* **1975**, 1707–1710.
- [73] W. G. Dauben, R. T. Hendricks, M. J. Luzzio, H. P. Ng, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6969–6972.

- [74] a) H. Fritsch, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1028–1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1005–1006; b) H. Fritsch, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541–1542; c) H. Fritsch, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *ibid.* **1988**, *71*, 1553–1565; d) siehe auch Lit. [44] und A. Pfaltz, *Chimia* **1990**, *44*, 202–213.
- [75] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143–2156.
- [76] a) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728; b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430–432.
- [77] R. E. Lowenthal, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7373–7376.
- [78] a) C. J. Tokar, P. B. Kettler, W. V. Tolman, *Organometallics* **1992**, *11*, 2737–2739; für ähnliche Liganden siehe b) D. D. LeCloux, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1153–1154; c) P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 261–262.
- [79] a) Y. Tatsumo, A. Konishi, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 588–589; b) A. Nakamura, A. Konishi, R. Tsujitani, M. Kudo, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3449–3461; c) A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsumo, S. Otsuka, *ibid.* **1978**, *100*, 3443–3449, 6544.
- [80] a) Für eine neuere Übersicht siehe J. Adams, D. M. Spero, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1765–1808; b) für Anwendungen in der β -Lactam-Chemie siehe beispielsweise A. G. M. Barrett, M. A. Sturgess, *ibid.* **1988**, *44*, 5615–5652.
- [81] In der enantioselektiven C-H-Insertionsreaktion von α -Diazo- β -ketosternen wurden durch Katalyse mit Carboxylato-Rh^{II}-Komplexen, die Aminosäurederivate als Liganden enthielten, Selektivitäten bis zu 46% erreicht; siehe S. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5173–5174.
- [82] a) M. P. Doyle, K.-L. Loh, K. M. DeVries, M. S. Chinn, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 833–836; b) M. P. Doyle, V. Bagheri, T. J. Wandless, N. K. Harn, D. A. Brinker, C. T. Eagle, K.-L. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1906–1912; c) A. Pawda, D. J. Austin, S. F. Hornbuckle, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *ibid.* **1992**, *114*, 1874–1876.
- [83] M. O. Ahsan, I. Bernal, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 260–265.
- [84] a) M. P. Doyle, B. D. Brandes, A. P. Kazala, R. J. Pieters, M. B. Jarstfer, L. M. Watkins, C. I. Eagle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6613–6616; b) M. P. Doyle, R. J. Pieters, S. F. Martin, R. E. Austin, C. J. Oalmann, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1423–1424; c) S. F. Martin, C. J. Oalmann, S. Liras, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6727–6730.
- [85] M. N. Protopopova, M. P. Doyle, P. Müller, D. Ene, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2755–2757.
- [86] H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, *20*, 1–131.
- [87] H. Takahashi, M. Yoshioka, M. Ohno, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2575–2578.
- [88] Die Rolle einer Olefinkoordination an den Cu^I-Katalysator wurde bereits 1973 diskutiert: R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300–3310.
- [89] a) J. L. Maxwell, K. C. Brown, D. W. Bartley, T. Kodadek, *Science* **1992**, *256*, 1544–1547; b) D. W. Bartley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1656–1660.
- [90] Für Übersichten siehe a) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007–1019; b) M. J. Taschner, *Org. Synth. Theory Appl.* **1989**, *1*, 1–101.
- [91] a) E. J. Corey, R. Imwinkelried, S. Pikul, X. B. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493–5495; b) E. J. Corey, N. Imai, S. Pikul, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7517–7520; c) E. J. Corey, S. Sarshar, J. Bordner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7938–7939.
- [92] a) E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966–8967; b) E. J. Corey, T.-P. Loh, T. D. Roper, M. D. Azimioara, M. C. Noe, *ibid.* **1992**, *114*, 8290–8992.
- [93] Für eine Übersicht siehe M. Sawamura, Y. Ito, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 857–871.
- [94] a) M. Takasu, H. Yamamoto, *Synlett* **1990**, 194–196; b) D. Sartor, J. Saffrich, G. Helmchen, *ibid.* **1990**, 197–198; c) D. Sartor, J. Saffrich, G. Helmchen, C. J. Richards, H. Lambert, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 639–642.
- [95] a) E. J. Corey, N. Imai, H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728–729; b) E. J. Corey, K. Ishihara, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6807–6810; c) D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6460–6461.
- [96] Im Arbeitskreis Bosnich wurde kürzlich gezeigt, daß der Komplex [Ru(salen)(NO)Cl] ein Vorläufer für einen chiralen Katalysator für Diels-Alder-Reaktionen ist: W. Odinkirk, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6293–6398; für eine Diskussion von Übergangsmetall-Lewis-Aciditäten in Diels-Alder-Reaktionen siehe P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *ibid.* **1989**, *111*, 6070–6081; für ein Beispiel eines V^{IV}-Komplexes (ohne Stickstoffliganden), der in der Hetero-Diels-Alder-Reaktion hochaktiv ist, siehe A. Togni, *Organometallics* **1990**, *9*, 3106–3113; A. Togni, G. Rist, G. Rihs, A. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1908–1915.
- [97] a) T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1973**, 1011–1014; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7503–7509.
- [98] a) S. Kobayashi, H. Uchiyo, Y. Fujishita, I. Shiina, T. Mukaiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4247–4252; b) S. Kobayashi, I. Shiina, J. Izumi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1992**, 373–376; c) T. Mukaiyama, I. Shiina, S. Kobayashi, *ibid.* **1991**, 1901–1904; d) T. Mukaiyama, H. Asanuma, I. Hachiya, T. Marada, S. Kobayashi, *ibid.* **1991**, 1209–1212; e) T. Mukaiyama, M. Furuya, A. Ohtsubo, S. Kobayashi, *ibid.* **1991**, 989–992; f) S. Kobayashi, A. Ohtsubo, T. Mukaiyama, *ibid.* **1991**, 831–834; g) S. Kobayashi, Y. Fujishita, *ibid.* **1990**, 1455–1458.
- [99] S. Kiyoaka, Y. Kaneko, K. Kume, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4927–4930.
- [100] a) E. R. Parmee, O. Tempkin, S. Masamune, A. Abiko, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9365–9366; b) E. R. Parmee, Y. Hong, O. Tempkin, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1729–1732.
- [101] a) K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 833–856; b) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49–69; c) R. Noyori, S. Suga, K. Kawai, S. Okada, M. Kitamura, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1597–1606.
- [102] N. Oguni, T. Omi, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2823–2824.
- [103] M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4028–4036, zit. Lit.
- [104] a) C. Bolm, G. Schlingloff, K. Harms, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1191–1203, zit. Lit.; b) C. Bolm, M. Zehnder, D. Bur, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 206–208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 205–207; c) G. B. Jones, S. B. Eaton, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, *4*, 261–272; d) C. Puchot, O. Samuel, E. Duñach, S. Zhao, C. Agami, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2353–2357.
- [105] H. Urabe, T. Yamakawa, F. Sato, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 5–8.
- [106] K. Tanaka, H. Ushio, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1700–1701.
- [107] E. J. Corey, F. J. Hannon, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5233–5236, 5237–5240.
- [108] M. Asami, S. Inoue, *Chem. Lett.* **1991**, 685–688.
- [109] a) M. Watanabe, S. Araki, Y. Butsugan, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2218–2224; b) M. Watanabe, N. Hashimoto, S. Araki, Y. Butsugan, *ibid.* **1992**, *57*, 742–744.
- [110] Siehe beispielsweise a) M. J. Rozema, A. Sidduri, P. Knobel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956–1958; b) W. Oppolzer, R. N. Radinov, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5777–5780; c) *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 170–173; d) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1593–1594.
- [111] Siehe beispielsweise a) S. Niwa, K. Soai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 937–948; b) G. M. Ramos Tombo, E. Didier, B. Loubinoux, *Synlett* **1990**, 547–548.
- [112] N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5551–5554.
- [113] a) M. Yoshioka, T. Kawakita, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1657–1660; b) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Yoshioka, S. Kobayashi, M. Ohno, *ibid.* **1989**, *30*, 7095–7098.
- [114] a) P. Perlmuter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis* (*Tetrahedron Org. Chem. Ser. Vol 9*, Pergamon, Oxford, 1992); b) für die 1,4-Addition von Organocupferreagentien siehe B. H. Lipshutz, S. Sengupta, *Org. React. N. Y.* **1992**, *41*, 138–631.
- [115] Für eine aktuelle Übersicht siehe B. E. Rossiter, N. M. Swingle, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771–806.
- [116] Für neueste Beispiele stöchiometrischer 1,4-Additionen von Organocupraten mit Stickstoffliganden siehe B. E. Rossiter, M. Eguchi, G. Miao, N. M. Swingle, A. E. Hernández, D. Vickers, E. Fluckinger, R. G. Patterson, K. V. Reddy, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 965–986, zit. Lit.
- [117] H. Brunner, B. Hammer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 305–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 312–313.
- [118] G. Desimoni, P. Quadrelli, P. P. Righetti, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2927–2934.
- [119] a) K. Soai, T. Hayasaka, S. Ugajin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 516–517; b) K. Soai, S. Yokoyama, T. Hayasaka, K. Ebihara, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4148–4149; c) K. Soai, T. Hayasaka, S. Ugajin, S. Yokoyama, *Chem. Lett.* **1988**, 1571–1572; d) K. Soai, M. Okuda, M. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 95–96.
- [120] a) C. Bolm, M. Ewald, M. Felder, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1205–1215; b) C. Bolm, M. Ewald, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5011–5012; c) C. Bolm, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 701–704.
- [121] a) J. F. G. A. Jansen, B. L. Feringa, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 581–582; b) *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4168–4175; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 741–742.
- [122] a) K.-H. Ahn, R. B. Klassen, S. J. Lippard, *Organometallics* **1990**, *9*, 3178–3181; b) G. M. Villacorta, C. P. Rao, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3175–3182.
- [123] T. Hayashi, M. Kumada in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, 1985, S. 147–169, zit. Lit.
- [124] a) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, K. Kanehira, T. Hioki, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2195–2202; b) T. Hayashi, M. Fukushima, M. Konishi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 79–82.
- [125] a) T. Hayashi, M. Konishi, Y. Okamoto, K. Kabeta, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3772–3781; b) T. Hayashi, T. Hagihara, Y. Katsuro, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 363–364; c) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kogotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 180–186; d) T. Hayashi, M. Konishi, H. Ito, M. Kumada, *ibid.* **1982**, *104*, 4962–4963.
- [126] M. Uemura, R. Miyake, H. Nishimura, Y. Matsumoto, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 213–216.

- [127] Wesentliche Übersichten: a) B. M. Trost, T. R. Verhoeven in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, London, 1984, S. 799–938; b) J. Tsuji, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4361–4401.
- [128] Für eine Übersicht siehe G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257–276; für eine neuere Anwendung siehe B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9327–9343, zit. Lit.
- [129] Zur Verwendung achiraler Stickstoffliganden in Pd-katalysierten Allylreaktionen siehe beispielsweise B. M. Trost, D. J. Jebaratnam, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1611–1614.
- [130] a) A. Togni, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 683–690; b) A. Togni, G. Rihs, P. S. Pregosin, C. Ammann, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 723–732.
- [131] Spartein wurde als ein induzierendes Agens in stöchiometrischen Mengen von Trost et al. schon 1973 eingesetzt: B. M. Trost, T. J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8200–8201.
- [132] a) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566–568; b) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769–1772; c) C. G. Frost, J. M. J. Williams, *ibid.* **1993**, *34*, 2015–2018.
- [133] M. Bovens, A. Togni, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C28–C31; für eine Verwendung dieses Pyrazol-Derivats zur Synthese eines dreizähnigen Liganden siehe D. D. Le Cloux, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1153–1154.
- [134] Für Übersichten siehe beispielsweise M. G. Finn, K. B. Sharpless und B. E. Rossiter in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, 1985, S. 247–308 bzw. 194–246.
- [135] a) S. Yamada, T. Mashiko, S. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1988–1990; b) S. Coleman Kammula, E. T. Duim-Koolstra, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 53–56.
- [136] a) R. C. Michaelson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1990–1992; b) K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta* **1979**, *12*, 63–74; Sharpless et al. verwendeten Hydroxamsäuren als Liganden. Diese sind bei genauerer Betrachtung keine Stickstoffliganden.
- [137] a) Mn: K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309–2320; Cr: b) E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *ibid.* **1985**, *107*, 7606–7617; c) K. Srinivasan, S. Perrier, J. K. Kochi, *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 297–317, zit. Lit.
- [138] a) J. T. Groves, G. A. McClusky, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 859–861; b) J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *ibid.* **1979**, *101*, 1032–1033.
- [139] a) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803; b) W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296–2298; c) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064; d) N. H. Lee, A. R. Muci, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5055–5058; e) L. Deng, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4320–4323.
- [140] a) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345–7348; b) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *ibid.* **1991**, *32*, 1055–1058; c) R. Irie, Y. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1991**, 265–266; d) R. Irie, K. Noda, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 481–494.
- [141] a) T. Yamada, K. Imagawa, T. Nagata, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1992**, 2231–2234; b) T. Mukaiyama, T. Yamada, T. Nagata, K. Imagawa, *ibid.* **1993**, *327*–330.
- [142] D. R. Reddy, E. R. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 172–173.
- [143] J. T. Groves, P. Viski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628–3634, zit. Lit.
- [144] S. O'Malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9116–9117.
- [145] a) D. Mansuy, P. Battioni, J.-P. Renaud, P. Guerin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 155–156; b) J.-P. Renaud, P. Battioni, D. Mansuy, *New J. Chem.* **1987**, *11*, 270–290.
- [146] J. P. Collman, V. J. Lee, X. Zhang, J. A. Ibers, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3834–3835.
- [147] Für Übersichten siehe a) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, 1993, im Druck. A. T. dankt Professor Sharpless für eine Kopie des Manuskripts; b) B. B. Lohray, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1317–1349.
- [148] R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 99–133.
- [149] S. G. Hentges, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4264–4265.
- [150] Siehe beispielsweise a) T. Yamada, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1986**, 131–134; b) M. Tokles, J. K. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3951–3954; c) M. Hirama, T. Oishi, S. Ito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 665–666; d) T. Oishi, M. Hirama, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5834–5835; e) E. J. Corey, P. DaSilva Jardine, S. Virgil, P.-W. Yven, R. D. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9243–9244; f) K. Tomioka, M. Nakajima, K. Koga, *ibid.* **1987**, *109*, 6213–6215; g) *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1741–1744.
- [151] E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968–1970.
- [152] Für Verbesserungen und Anwendungen der Sharpless-Dihydroxylierung siehe a) K. B. Sharpless, W. Amberg, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, J. Martung, K.-S. Jeong, H.-L. Kwong, K. Morikawa, Z.-M. Wang, D. Xu, X.-L. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768–2771; b) G. A. Crispino, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4273–4274; c) R. Oi, K. B. Sharpless, *ibid.* **1992**, *33*, 2095–2098; d) K. B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawamami, D. Lübben, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shibata, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585–4588; e) Y. Ogino, H. Chen, E. Manoury, T. Shibata, M. Beller, D. Lübben, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5761–5764; f) Y. Ogino, H. Chen, H.-L. Kwong, K. B. Sharpless, *ibid.* **1991**, *32*, 3965–3968; g) B. M. Kim, K. B. Sharpless, *ibid.* **1990**, *31*, 3003–3006; h) C. Y. Park, B. M. Kim, K. B. Sharpless, *ibid.* **1991**, *32*, 1003–1006; i) B. B. Lohray, T. H. Kalantar, B. M. Kim, C. Y. Park, T. Shibata, J. S. M. Wai, K. B. Sharpless, *ibid.* **1989**, *30*, 2041–2044.
- [153] a) J. S. Svendsen, I. Markó, E. J. Jacobsen, C. P. Rao, S. Bott, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2263–2264; b) R. M. Pearlstein, B. K. Blackburn, W. M. Davis, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 710–712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 639–641.
- [154] E. N. Jacobsen, I. Markó, M. B. France, J. S. Svendsen, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 737–739.
- [155] a) E. J. Corey, M. C. Noe, S. Sarshar, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3828–3829; siehe auch b) E. J. Corey, G. I. Lotto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2665–2668; c) H. C. Kolb, P. G. Andersson, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, K.-S. Jeong, H.-L. Kwong, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12226–12227.
- [156] Für frühe Berichte siehe beispielsweise a) H. Kwart, A. A. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1951–1953; b) J.-P. Mahy, G. Bedi, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, *1517*–1524, zit. Lit.
- [157] a) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6744–6746; b) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5328–5329.
- [158] Siehe beispielsweise K. J. O'Connor, S.-J. Wey, C. J. Burrows, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1001–1004.
- [159] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326–5327.
- [160] Für eine Übersicht siehe W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123–175.
- [161] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, **1992**, S. 237–268.
- [162] C. A. Tolman, J. D. Druliner, P. J. Krusic, M. J. Nappa, W. C. Seidel, I. D. Williams, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1988**, *48*, 129–148.
- [163] Der entscheidende Durchbruch gelang Grubbs und Schrock. Das Thema wurde eingehend diskutiert von R. R. Schrock a) in *Ring-Opening Polymerization* (Hrsg.: D. J. Brunelle), Hauser, München, **1993**, S. 129–156; b) *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165; c) *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 249–262; d) R. H. Grubbs, W. Tomas, *Science* **1989**, *243*, 907–915.
- [164] a) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. M. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423–1435; b) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *ibid.* **1990**, *112*, 3875–3886; c) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262–2275; e) D. S. Williams, M. H. Schofield, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728–6729.
- [165] D. Albagli, G. Bazan, M. S. Wrighton, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4150–4158.
- [166] V. P. Ponticello, D. L. Gin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9708–9710.
- [167] G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426–5427, 7324–7325.
- [168] L. L. Blosch, K. Abboud, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7066–7068.
- [169] a) W. D. Harman, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1883–1885; b) W. D. Harman, M. Sekine, H. Taube, *ibid.* **1988**, *110*, 5725–5731; c) W. D. Harman, H. Taube, *ibid.* **1988**, *110*, 7555–7557; d) W. D. Harman, W. P. Schaefer, H. Taube, *ibid.* **1990**, *112*, 2682–2685; e) M. E. Kopach, J. Gonzalez, W. D. Harman, *ibid.* **1991**, *113*, 8972–8973; f) M. E. Kopach, L. P. Kelsh, K. C. Stork, W. D. Harman, *ibid.* **1993**, *115*, 5322–5323.
- [170] H. Nitta, D. Yu, M. Kudo, A. Mori, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7969–7975.