

Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen von α -Diazocarbonylverbindungen – Einfluß der Liganden auf die Chemoselektivität**

Albert Padwa* und David J. Austin

Die übergangsmetallkatalysierte Reaktion von α -Diazocarbonylverbindungen wurde häufig in der organischen Synthese angewendet und ist beim Aufbau heterocyclischer und carbocyclischer Ringe gut dokumentiert. Am Anfang standen Arbeiten mit unlöslichen Kupferkatalysatoren. Zwar werden diese Katalysatoren noch heute verwendet, doch ist ihre Bedeutung stark mit dem Aufkommen homogener Kupferkatalysatoren und Katalysatoren auf Basis anderer Metalle zurückgegangen. Die Entdeckung, daß Rhodium(II)-carboxylate die Stickstoffabspaltung aus Diazover-

bindungen erleichtern, hat das Interesse an der Diazo/Carbenoidchemie wieder deutlich aufleben lassen. Nachdem man erkannt hatte, daß Rhodium(II)-carboxylate vorzügliche Katalysatoren für die Bildung kurzlebiger elektrophiler Metallcarbenoid-Zwischenstufen aus α -Diazocarbonylverbindungen sind, wurden intramolekulare Additionen und Insertionen von Carbenoiden beim Aufbau von C-C-Bindungen in der organischen Synthese strategisch wichtig. Anders als bei vielen anderen Katalysatoren, die für Carbenoidreaktionen von Diazoverbindungen geeignet sind, sind

bei denen mit einem Dirhodium(II)-Gefürt die Liganden sehr leicht zu modifizieren, was sich auf die Selektivität der Reaktion auswirken kann. In dieser Übersicht wird das chemische Verhalten von Übergangsmetall-Carbenoidkomplexen beschrieben, deren Reaktivität und Selektivität besonders von den Liganden am Metallzentrum beeinflußt werden. Im Mittelpunkt der Diskussion wird stehen, daß die Liganden eine Reaktion begünstigen können, wenn es wegen mehrerer funktioneller Gruppen in einem Molekül unterschiedliche Reaktionswege gibt.

1. Einleitung

Katalytische Methoden zur Bildung von Metallcarbenen haben in den letzten Jahren große Beachtung gefunden^[1–6]. Schon früh erkannte man, daß Selektivität und Reaktivität der Reaktionen von Diazoverbindungen beträchtlich erhöht werden können, wenn Übergangsmetalle verwendet werden^[7]. Das erste Beispiel einer metallinduzierten Reaktion einer α -Diazocarbonylverbindung wurde 1906 von Silberrad und Roy beschrieben^[8]. Sie verwendeten Kupferstaub, um die Zersetzung von Ethyldiazoacetat zu Triethyl-4,5-dihydropyrazol-3,4,5-tricarboxylat zu beschleunigen. Dazu schrieben sie: „When the diazoacetate is added to copper dust, no reaction appears to take place below 80°, but above that temperature the addition of the first drop of ester is accompanied by an explosion of sufficient

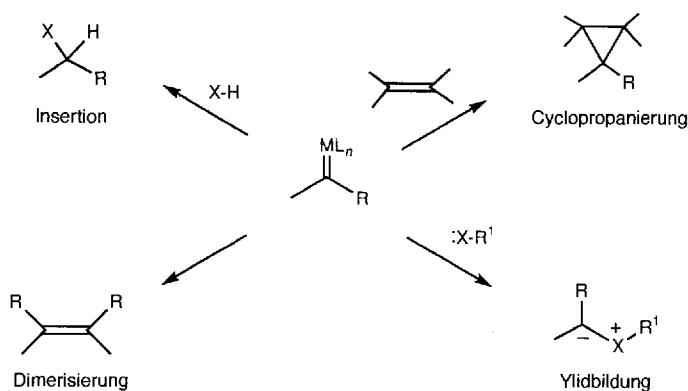
violence to shatter the flask.“ Seit dieser Zeit wurden einige Übergangsmetallkomplexe zur Zersetzung von α -Diazocarbonylverbindungen eingesetzt. Unter den am häufigsten verwendeten Verbindungen sind Komplexe des Cu^{II}^[2], Rh^{II}^[3], Mn^{III}^[9], Fe^{II}^[9], Co^{II}^[9], Ni⁰^[10], Ni^{II}^[11], Zn^{II}^[12], Mo^{II}^[13, 14], Ru^{II}^[13, 15], Ru^{III}^[13, 15] und Pd^{II}^[16]. Weiterhin wurden viele Carbonyl^[14, 15] und Porphyrinkomplexe^[17] sowie seltener Brønsted- und Lewissäuren^[1, 8] eingesetzt.

Die metallkatalysierte Zersetzung von α -Diazocarbonylverbindungen ist nicht auf Cyclopropanierungen beschränkt, auf die man sich in vielen Untersuchungen konzentriert hat^[19]. Reaktionen mit Metallcarbenoiden, bei denen entweder in X-H-Bindungen inseriert wird (X = C, O, N)^[20] oder Ylide^[21] erzeugt werden, wurden ebenfalls für die Synthese komplexer Zielmoleküle genutzt. Kupfer- und Rhodiumkomplexe sind besonders effektive Katalysatoren für die Zersetzung von Diazoverbindungen, und in immer mehr Synthesen wird diese katalytische Methode angewendet^[3, 4]. Typische Reaktionen von Metallcarbenen sind in Schema 1 aufgeführt.

Man hat sich intensiv mit der Kontrolle der Stereoselektivität^[1–4] und, besonders im Zusammenhang mit chiralen Katalysatoren, mit der Enantioselektivität^[22] metallkatalysierter Reaktionen von α -Diazocarbonylverbindungen beschäftigt. Darüber hinaus gibt es immer mehr Beispiele zur Chemoselektivität. Die Regioselektivität hängt nicht nur von der α -Diazocar-

[*] Prof. A. Padwa, Dr. D. J. Austin
Department of Chemistry, Emory University
Atlanta, GA 30322 (USA)
Telefax: Int. + 404/727-6586

[**] In dieser Übersicht häufig verwendete Abkürzungen für Liganden: acac = Acetylacetonat, acm = Acetamidat, bnp = 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diylphosphat, cap = Caprolactamat, diphos = Ethylenbis(diphenylphosphan), fmd = Di(*para*-tolyl)formamidinat, hfacac = Hexafluoracetylacetonat, man = Mandelat, oct = Octanoat, psb = Perfluorbutyrat, piv = Pivalat, py = Pyridin, tcap = Thiocaprolactamat, tfa = Trifluoracetat, ifacac = Trifluoracetylacetonat, tfm = Trifluoracetamidat, tpa = Triphenylacetat, tpiv = Thiopivalat, tpp = Tetraphenylporphyrin.



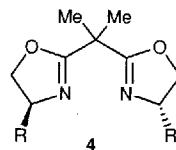
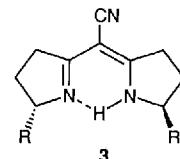
Schema 1. Typische Reaktionen von Metallcarbenen. R = Alkyl, Aryl, Carbonyl.

bonylverbindung, sondern auch von sterischen, konformativen und elektronischen Faktoren, sowie in bestimmten Fällen vom Lösungsmittel und von der Oxidationsstufe des Metalls ab. In dieser Übersicht soll der derzeitige Stand unseres Wissens auf dem Gebiet dieser vielseitigen Chemie umrissen werden. Wir hoffen, daß unsere Übersicht für Untersuchungen auf dem Gebiet der metallkatalysierten Reaktionen von Diazocarbonylverbindungen von Nutzen sein wird.

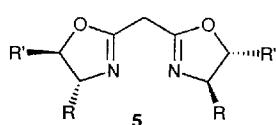
2. Enantioselektivität in Carbenoid-induzierten Reaktionen

Asymmetrische Übergangsmetallkatalysierte Cyclopropanierungen wurden in letzter Zeit intensiv untersucht^[22]. Über eine Cyclopropanierung mit chiralen Übergangsmetallkatalysatoren berichteten als erste Nozaki et al., die den Kupfer(II)-Komplex **1** einsetzten^[23]. Mit diesem Katalysator betrug der Enantiomerenüberschüß (ee) der Umsetzung von Styrol mit Ethyldiazoacetat 10 %. Aratani et al.^[24] konnten die Enantioselektivität der Cyclopropanierung mit dem Kupfer(II)-Komplex **2** als Ka-

talysator und Pfaltz et al.^[25] mit einem Kupferkatalysator mit einem chiralen Semicorrinliganden **3** (R = Alkyl) beträchtlich erhöhen. Später wurde dieser chirale Ligand durch die Bisoxazoline **4** und **5** ersetzt^[26]; diese wurden auch von Evans^[27] und Masamune^[28] untersucht. Katalysatoren mit **4** und **5** als Liganden sind auch für Aziridinierungen^[29, 30] und Diels-Alder-Cycloadditionen^[31] geeignet. Komplexe der Liganden **4** und **5** mit Metallen wie Fe^{III} und Mg^{II} sind ebenfalls effektive Katalysatoren für Diels-Alder-Reaktionen^[32]. Unter den Katalysatoren

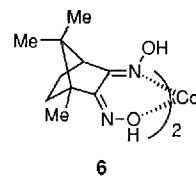


R = Ph, CHMe₂, CMe₃

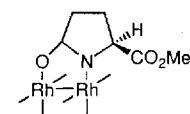


R = Me; R' = Ph
R = CH₂OH; R' = H
R = CH₂CH₃; R' = H

mit einer guten Enantioselektivität für Cyclopropanierungen finden sich Nakamuras Bis(1,2-dioximato)cobalt(II) **6**^[33], Doyles Pyrrolidondirhodium(II)-Komplex **7**^[34] (es ist nur einer von vier Liganden in der Formel dargestellt) sowie (Tribornylphos-

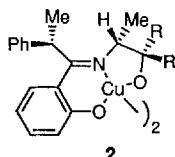
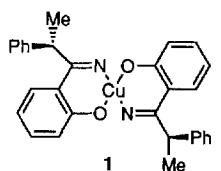


6



7

phito)kupfer(I)chlorid^[35], Kupfer(II)-tartrat^[36], ein Trifluoracetylcampher-Komplex des Cu^{II}^[37], chirale Porphyriniodorhodium(III)-Komplexe^[38] und Carboxylate^[39], Carboxamide^[40] und Binaphthylphosphate^[41] des Rhodium(II). Die Enantiome-

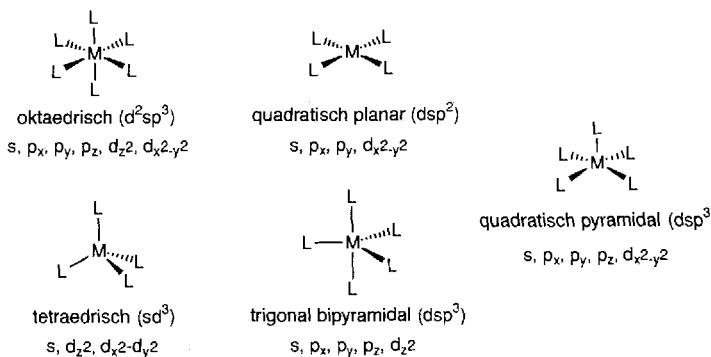


Albert Padwa wurde 1937 in New York geboren. Er studierte Chemie an der Columbia University und promovierte 1962 bei Cheves Walling über Reaktionen organischer Hypohalogenite. 1962 und 1963 verbrachte er als National-Science-Foundation-Postdoktorand an der University of Wisconsin, wo er sich bei Howard E. Zimmerman mit der Photochemie des Cyclohexenons befaßte. 1963 wurde er Assistant Professor für Chemie an der Ohio State University. Drei Jahre später wechselte er als Associate Professor an die State University of New York Buffalo und wurde dort 1969 zum Full Professor ernannt. Seit 1979 ist er William P. Timmie Professor of Chemistry an der Emory University in Atlanta. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Chemie der Heterocyclen, Synthesen mit Cycloadditionen, die Chemie kleiner Ringe, die Photochemie und der Einsatz von Übergangsmetall-Carbenkomplexen in der organischen Synthese.

renüberschüsse sind im allgemeinen zufriedenstellend bis hervorragend. Zu diesem Gebiet intensiver aktueller Forschung sind mehrere Übersichten erschienen^[1, 22].

3. Kupferkatalysatoren für die Bildung von Carbenoiden

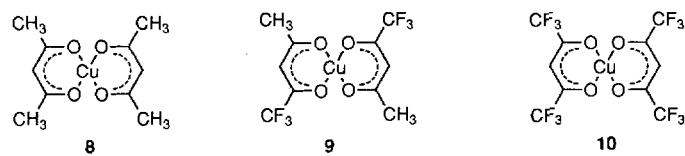
Kupfer ist ein Element der Gruppe I B (11) und steht in der ersten Übergangssreihe; es hat die Ordnungszahl 29 und eine relative Atommasse von 63.546; als neutrales Metall Cu⁰ hat es die Elektronenkonfiguration 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹. Die gängigen Oxidationsstufen sind 0, I, II, III und IV. Kupfer(I) ist ein d¹⁰-Übergangsmetall; die Stöchiometrie seiner Verbindungen gleicht formal der der Alkalimetalle, jedoch behält es seinen Übergangsmetallcharakter. Zweifach koordinierte Kupfer(I)-Atome bilden lineare, dreifach koordinierte planare Komplexe. Viersach koordiniert ist Kupfer(I) meist tetraedrisch oder quadratisch planar von Liganden umgeben, sechsfach koordiniert oktaedrisch. Beispiele für einige Komplexgeometrien und die zugehörigen Hybridisierungen sind in Schema 2 aufgeführt.



Schema 2. Komplexgeometrien und Hybridisierungen des Zentralmetallatoms sowie die an der Hybridisierung beteiligten Orbitale.

Kupfer(II) ist ein d⁹-Übergangsmetall, das dreifach koordiniert trigonal planar und vierfach koordiniert verzerrt tetraedrische oder quadratisch planare Komplexe bildet. Fünffach koordiniert ist Cu^{II} trigonal bipyramidal und sechsfach koordiniert normalerweise oktaedrisch von Liganden umgeben. Außer metallischem Kupfer können auch Cu^I- und Cu^{II}-Verbindungen α -Diazoketone zersetzen. Man unterscheidet zwischen heterogenen und homogenen Kupferkatalysatoren. Beispiele für heterogene Kupferkatalysatoren sind Kupferpulver^[42], Cu₂O^[43], CuSO₄^[44] und CuX (X = Cl, Br)^[45]. Homogene Kupferkatalysatoren wie Trifluormethansulfonatokupfer(I) (Kupfer(I)-triflat)^[46] und [Cu^I(PR₃)]^[47] wurden später entwickelt und sind seitdem von großer Bedeutung für Reaktionen von α -Diazocarbonylverbindungen^[48]. Da Cu^{II} durch die Diazofunktion zu Cu^I reduziert wird^[46, 49], ist vermutlich Cu^I die aktive katalytische Spezies. Statt Kupfer(I)-triflat wird häufig das einfacher zu handhabende Kupfer(II)-triflat verwendet^[50]. Der homogene Katalysator [Cu(acac)₂] **8** (acac = Acetylacetonat) eignet sich zur Cyclopropanierung^[39], zur Insertion in X-H-Bindungen (X = N, O)^[40] und zur Bildung von Yliden^[41]. Produkte aus C-H-Insertionen treten seltener, meist als Nebenprodukte

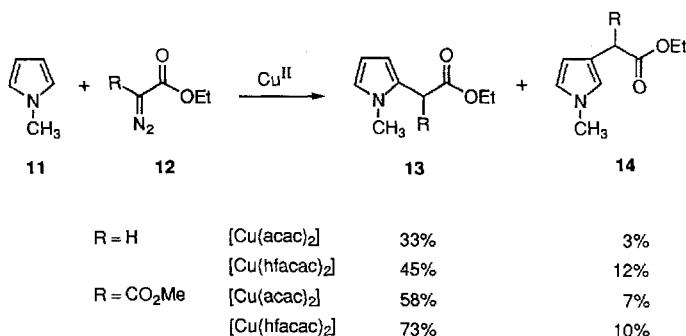
auf^[51, 52]. Von allen Kupferkatalysatoren kann nur [Cu(acac)₂] elektronisch verändert werden, ohne daß sich dies auf die Gesamtgeometrie auswirkt. Mit den einfach zugänglichen Komplexen [Cu(tfacac)₂] **9** (Trifluoracetylacetonat) und [Cu(hfacac)₂] **10** (Hexafluoracetylacetonat) kann der Einfluß elektronisch unterschiedlicher Liganden auf die Reaktivität von Kupfercarbenoiden untersucht werden.



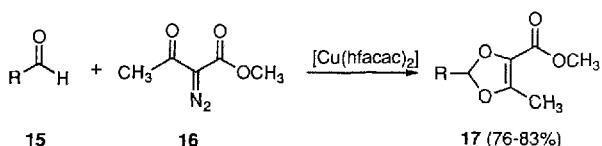
Aus Kristallstrukturuntersuchungen kennt man die Cu-O-Bindungslänge von 1.90 Å in **8**^[53] und von 1.96 Å in **10**^[54]. Beide Komplexe sind quadratisch planar, [Cu(hfacac)₂] ist allerdings häufig mit zwei zusätzlichen axialen Donorliganden oktaedrisch umgeben^[55]. Man hat viele perfluorierte Acetylacetonatokupfer(II)-Komplexe synthetisiert^[56]; der Einfluß der elektronenziehenden Gruppen auf die Lewissäurestärke und auf das thermodynamische Verhalten sind bekannt^[57]. Die fluorierten Kupferkomplexe **9** und **10** wie **8** sind käuflich.

4. Chemoselektivität von Kupfercarbenoid-induzierten Reaktionen

Maryanoff^[58] berichtete als einer der ersten über den Einfluß von Liganden auf die Reaktivität von Cu^{II}-Katalysatoren; er untersuchte dabei die Insertion des aus dem Diazoester **12** gebildeten Carbenoids in *N*-Methylpyrrol **11**. Wird **11** mit Ethyldiazoacetat oder mit Ethyldiazomalonat in Gegenwart katalytischer Mengen [Cu(acac)₂] umgesetzt, entsteht das 2-substituierte Pyrrol **13** als Haupt- und das 3-substituierte Isomer **14** als Nebenprodukt. Mit [Cu(hfacac)₂] bildet sich **13** unter gleichen Bedingungen in höherer Ausbeute.

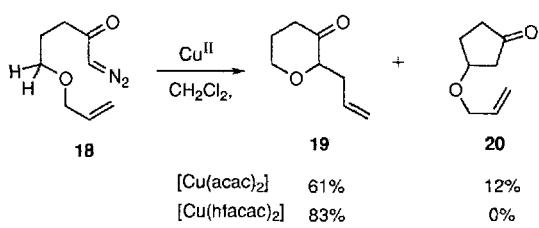


Alonso und Garcia^[59] beschrieben den effizienten Einsatz von [Cu(hfacac)₂] in der Reaktion von 2-Diazo-3-oxobutyrat **16** mit Aldehyden **15** (R = Alkyl, Alkenyl, Aryl) zu substituierten 1,3-Dioxolcarboxylaten **17**. Die Reaktion verläuft mit hoher Ausbeute und ohne Nebenprodukte. Mit [Cu(acac)₂] kommt es zu Epoxidierung, Insertion, Dimerisierung und Wolff-Umlage-

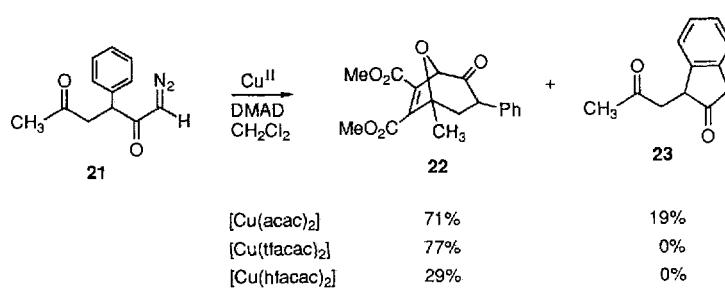


rung. Auch elektronenreiche Alkene und Alkine wurden erfolgreich umgesetzt^[60].

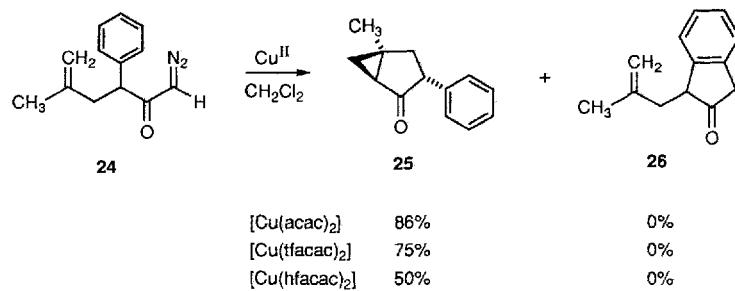
Über den Einfluß des Liganden in Kupferkatalysatoren auf die Chemoselektivität der Bildung von Oxonium-Yilden berichteten Clark et al.^[52] Wird das α -Diazoketon 18 in siedendem Dichlormethan mit einer katalytischen Menge $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ versetzt, bildet sich durch Umlagerung des Oxonium-Ylids das Tetrahydropyran 19 als Hauptprodukt sowie durch Insertion das Cyclopentan 20 als Nebenprodukt. Mit $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2]$ als Katalysator konnte die Ausbeute an 19 erhöht und die Bildung von 20 vollständig unterdrückt werden. Oxonium-Ylide mit sieben- und achtgliedrigen Ringen können ebenfalls selektiv synthetisiert werden.



Mit Kupfer(II)-Katalysatoren verläuft auch die Reaktion des α -Diazoketons 21 selektiv, bei der die Carbonyl-Ylidbildung (Bildung von 22) mit der Insertion in Aryl-C-H-Bindungen (Bildung von 23) konkurriert^[61].



Normalerweise werden mit Kupferkatalysatoren die Cyclopropanierung und die Ylidbildung gegenüber der Insertion in

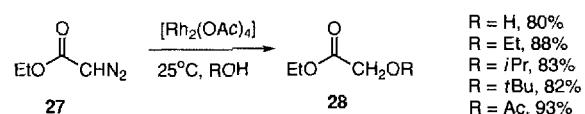


C-H-Bindungen begünstigt. So liefert die Umsetzung des α -Diazoketons 24 mit Kupferkatalysatoren ausschließlich das Cyclopropan 25; das Produkt 26 der aromatischen C-H-Insertion tritt nicht auf^[61].

$[\text{Cu}(\text{hfacac})_2]$ wurde zur Bildung von Yliden des Arsen, Antimon, Wismut, Selen und Tellur genutzt^[62]. Diese Ylide konnten weder durch thermische noch durch $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ -katalysierte Zersetzung aus den Diazoverbindungen erhalten werden, da sie unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind. Die fluorierten Katalysatoren waren wesentlich reaktiver, so daß die Ylide bei niedrigeren Temperaturen gebildet werden konnten.

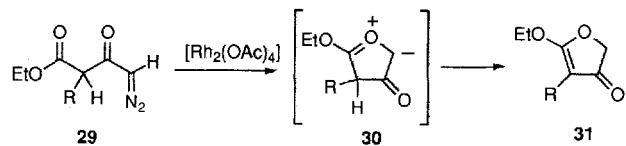
5. Rhodiumkatalysatoren für die Bildung von Carbenoiden

Rhodium(II)-carboxylate sind für die katalytische Zersetzung von Diazoverbindungen enorm nützlich^[1-6]. Im Vergleich mit den klassischen Synthesemethoden, bei denen Kupfer oder Kupferkomplexe eingesetzt werden^[7], laufen die Rhodium-katalysierten Carbenoidreaktionen normalerweise unter viel milderen Bedingungen ab. 1973 beschrieben Teyssié et al. die Zersetzung von Ethyldiazoacetat 27 mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ ^[63], bei der eine Rhodiumcarbenoid-Zwischenstufe durch O-H-Insertion mit Alkoholen zu Ethern 28 reagiert. Des weiteren kann das



Carbenoid mit diesem Rhodiumkatalysator in N-H- und S-H-Bindungen inseriert werden. Ursprünglich wurde berichtet, daß eine Einschiebung in C-H-Bindungen nur mit dem Trifluoracetat $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4]$ möglich sei^[64], aber mittlerweile weiß man, daß alle Rhodium(II)-carboxylate diese Reaktion katalysieren^[3].

Die erste Cyclopropanierung mit einem Rhodiumkatalysator gelang Teyssié et al. 1976^[65]. Im selben Jahr berichteten Bien et al. über die $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ -katalysierte Umsetzung des α -Diazoketons 29 (R = Alkyl), bei der über die Carbonyl-Ylid-Zwischenstufe 30 und nach Wasserstoffverschiebung das Furanon 31 gebildet wird^[66]. Später gelang die Synthese von 31 auch



über eine intramolekulare Cycloaddition^[67]. Seit diesen frühen Veröffentlichungen ist Rhodium(II) zum wichtigsten Katalysator für die Zersetzung von α -Diazocarbonylverbindungen geworden^[1-4]. Dadurch ist auch das Interesse an der Synthese und Chemie neuer Rh^{II}-Dimere in den letzten Jahren erheblich gestiegen^[68-70].

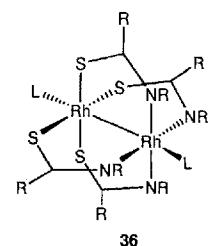
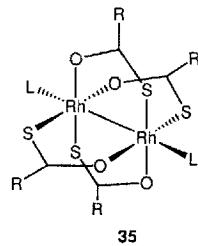
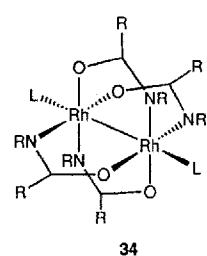
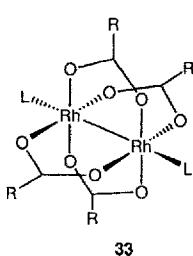
Rhodium ist ein Element der Gruppe VIII B (9) und steht in der zweiten Übergangsreihe; es hat die Ordnungszahl 45 und

eine relative Atommasse von 102.9055; als neutrales Metall Rh⁰ hat es die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^8 5s^1$. Von den bekannten Oxidationsstufen -I, 0, I, II, III, IV, V und IV sind nur I, II und III für die Chemie des Rhodiums wichtig. Rhodium(I) ist ein d⁸-Übergangsmetall, das drei- oder vierfach koordiniert planare Komplexe bildet; es gibt aber auch tetraedrische Komplexe des vierfach koordinierten Rhodiums. Fünffach koordiniertes Rhodium ist trigonal bipyramidal von Liganden umgeben. Die am häufigsten in der Organischen Chemie verwendeten Rh^I-Komplexe sind der Wilkinson-Katalysator $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]^{[71]}$ und $[\text{Rh}(\text{diphos})(\text{thf})_2]^{+}[72]$ (diphos = Ethylenbis(diphenylphosphan)), die beide ausgiebig für die katalytische Hydrierung eingesetzt wurden. Statt diphos sind auch chirale Phosphanliganden mit Erfolg eingesetzt worden^[73]. Die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure nach dem Monsanto-Verfahren^[74], die industriell in großem Umfang durchgeführt wird, verläuft homogenkatalysiert über den anionischen Rh^I-Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$.

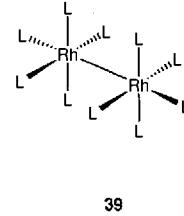
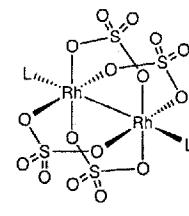
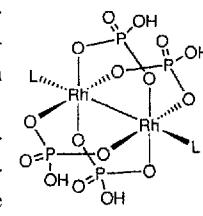
Rhodium(II) ist ein d⁷-Übergangsmetall, dessen fünfach koordinierte Komplexe trigonal bipyramidal oder quadratisch pyramidal und die sechsfach koordinierten, z.B. das sehr nützliche $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, oktaedrisch sind. Sowohl Komplexe des Rh^I als auch des Rh^{III} können Diazoverbindungen zersetzen^[63], sind aber bei weitem nicht so effektiv wie Rh^{II}.

Rhodium(II) ist ein d⁷-Übergangsmetall mit einer Neigung zur Bildung von Rh-Rh-Bindungen. Das erste Rhodium-dimer, Rhodium(II)-acetat 32 (M = Rh, R = CH_3), wurde ursprünglich von Chernyaev^[75] als Rhodium(I)-formiat beschrieben; später wurde seine Struktur auf der Grundlage von Kristallstrukturuntersuchungen korrigiert^[76]. $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ ist der gebräuchlichste und am besten untersuchte Rh^{II}-Katalysator^[68, 69].

Weitere Übergangsmetalle, die Metall-Metall-Bindungen zwischen verbrückenden Carboxylatliganden bilden, sind Re^[77], Tc^[78], Mo^[79], W^[80], Cr^[81], Ru^[82], Os^[83], Pt^[84] und Cu^[85] sowie Cr und Mo in gemischten Komplexen^[86]. $[\text{Mo}_2(\text{OAc})_4]^{[87]}$ zersetzt α -Diazoketone nur mäßig; über die anderen Katalysatoren weiß man wenig. Die Liganden in Rhodium(II)-Dimeren sind verbrückend (RCO_2 in 32) oder axial (L in 32). Je nach verbrückendem Liganden wird der Komplex in eine von sieben Kategorien eingeordnet: Dimere vom Typ 33, deren verbrückende Liganden sich von Carbonsäuren ableiten, nennt man Rhodium(II)-carboxylate; Amide und 2-Oxypyridine bilden Rhodium(II)-carboxamide 34; die Thiocarboxylate 35

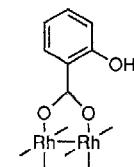
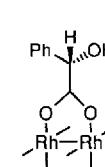
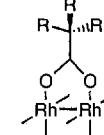
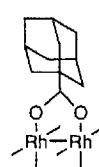


und Thioamide 36 sind seltener, wurden jedoch auch synthetisiert; des weiteren gibt es Phosphonate 37, Sulfonate 38 und Dirhodiumkomplexe 39 ohne verbrückende Liganden.



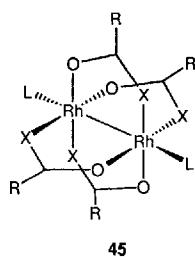
Die axialen Liganden (L in 33–39) sind viel schwächer an die Rhodiumatome gebunden als die verbrückenden Liganden^[88] und können leicht photolytisch oder durch Erhitzen im Vakuum abgespalten werden^[89]. $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ -Komplexe mit folgenden axialen Liganden wurden beschrieben: Wasser^[90], Thiole^[91], Tetrahydrothiophen^[92], Phosphane^[93], Acetonitril^[94], Amine^[95], Pyridin^[96], Carbonyle^[97], Formiat^[98], Thioformiat^[99], Halogene (X = Cl^[100] und Br^[101]), Arsen^[102]- und Antimonliganden^[102]. Da das Carben vermutlich in der axialen Position gebunden wird, werden die Dimere überlicherweise ohne diese Liganden als Katalysatoren eingesetzt. Die Liganden beeinflussen die Rh-Rh-Bindungslänge und so auch die Reaktivität des Carbenoids.

Man hat Rhodium(II)-carboxylate mit vielen unterschiedlichen Alkyl- und Arylsubstituenten synthetisiert. $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ erhält man leicht aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Natriumacetat und Eisesig in siedendem Ethanol^[103]. Komplexe mit Carboxylatliganden mit niedrigerem pK_A -Wert werden aus Rhodiumtrichlorid und einem entsprechenden Carboxylat in Ethanol gebildet^[104]. Eine weitere Synthesemethode ist der Ligandenaustausch: Dazu erhitzt man den Acetat- oder den Octanoatokomplex des Rhodium(II) mit dem Carboxylat in Chlorbenzol. Beim Austausch von Acetat erhitzt man die Lösung in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit einer 1:1-Mischung aus Na_2CO_3 und Sand, wodurch die Essigsäure entfernt wird und sich das Gleichgewicht schneller einstellt. Rhodium(II)-Komplexe (40–44) gängiger ver-



44

brückender Carboxylatliganden sind das Adamantan-1-carboxylat **40**^[105], das Pivalat **41**^[92], das Triphenylacetat **42**^[105], das Mandelat **43**^[106] und das Salicylat **44**^[107]. (Es ist jeweils nur einer der vier Liganden dargestellt).



Rhodium(II)-carboxylate mit Liganden, die andere elektronische Eigenschaften aufweisen, erhält man am einfachsten durch Austausch des Alkylrestes gegen einen perfluorierten Substituenten wie im Trifluoracetatkomplex $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4]$ **45** ($\text{R} = \text{CF}_3$, $\text{X} = \text{O}$) oder im Perfluorbutyratkomplex $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$ **45** ($\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7$, $\text{X} = \text{O}$). Obwohl es sich bei diesen Komplexen formal um Carboxylate handelt, unterscheiden sich

Struktur und Reaktivität dieser Katalysatoren von denen der nichtfluorierten Alkylcarboxylate.

Alle Rhodium(II)-carboxylate, die strukturanalytisch untersucht wurden, liegen unabhängig davon, ob sie axiale Liganden L haben, in der „Laternenkonformation“^[68] vor. Die Struktur der Rhodium(II)-Dimere ist anpassungsfähig, wie die unterschiedlichen Rh-Rh-Bindungslängen widerspiegeln (Tabelle 1), die direkt mit der Reaktivität zusammenhängen^[68]. Der ur-

Tabelle 1. Bindungslängen einiger typischer Rh^{II}-Katalysatoren.

Komplex	X	R	L	Rh–Rh [Å]
46	O	CH_3	H_2O	2.38
47	O	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H_2O	2.37
48	O	CF_3	H_2O	2.41
49	S	CH_3	$\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{OH}$	2.55
50	S	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	PPh_3	2.58
51	O	C_3H_7	–	2.36
52	O	CH_3	MeOH	2.37
53	O	CH_3	PhCH_2SH	2.40
54	O	CH_3	Pyridin	2.39
55	O	CH_3	PPh_3	2.45
62	N	CH_3	–	–
63	N	CH_3	DMSO	2.44
64	N	CF_3	Pyridin	2.47

sprünghlich angegebene Wert von 2.45 Å^[76] für die Rh-Rh-Bindungslänge in $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ **46** wurde später auf 2.38 Å^[82, 90] korrigiert. Die erwartete Bindungslänge für eine normale Rh-Rh-Einfachbindung beträgt 2.7–2.8 Å. Der kurze Rh-Rh-Abstand wurde zunächst im Sinne einer Rh-Rh-Dreifachbindung interpretiert: Dieser Auffassung wurde jedoch heftig widersprochen, da spektroskopische Befunde auf eine Rh-Rh-Einfachbindung hindeuteten. Rechnungen^[108], spektroskopischen Untersuchungen^[109] und ESR-Studien^[88] zufolge wird die Rh-Rh-Bindung in den Dimeren am besten als Einfachbindung beschrieben.

Bei den meisten Carboxylaten liegt der Rh-Rh-Abstand zwischen 2.37 und 2.49 Å, wobei die kürzeren Abstände für die Alkyl- und Arylcarboxylate, die längeren für die perfluorierten Carboxylate bestimmt wurden. Den elektronischen Einfluß des verbrückenden Liganden auf den Rh-Rh-Abstand sieht man sehr schön an einem Vergleich des Pivalats $[\text{Rh}_2(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ **47**

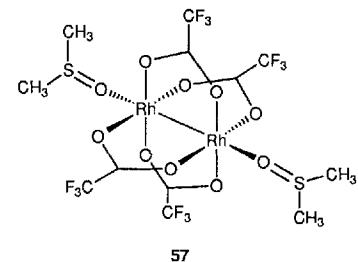
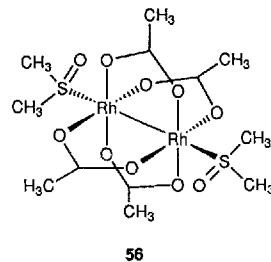
mit dem Trifluoracetat $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ **48**. Mit dem elektronenschiebenden Trimethylacetatliganden ist der Rh-Rh-Abstand kürzer (2.37 Å)^[92] als mit dem elektronenziehenden Trifluoracetatliganden (2.41 Å)^[110].

Rhodium(II)-thiocarboxylate sind viel seltener und normalerweise weniger stabil^[111]: $[\text{Rh}_2(\text{SAC})_4]$ **49**^[112] und das Thiopivalat $[\text{Rh}_2(\text{tpiv})_4]$ **50**^[113] haben lange Rh-Rh-Bindungen von 2.55 bzw. 2.58 Å.

Axiale Liganden können den Rh-Rh-Abstand stark beeinflussen^[88, 92]. Kristallstrukturuntersuchungen an Rh^{II}-Dimeren ohne axiale Liganden sind selten. $[\text{Rh}_2(\text{OCOC}_3\text{H}_7)_4]$ **51**, das keine axiale Liganden hat, weist einen Rh-Rh-Abstand von 2.36 Å auf^[114]. In $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ **46** beträgt der Rh-Rh-Abstand 2.38 Å^[82, 90], in $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{MeOH}]$ **52** 2.37 Å^[114] und in $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ **53** 2.40 Å^[115].

In Rhodium(II)-Komplexen mit Stickstoffliganden ist der Rh-Rh-Abstand ähnlich lang wie in den Thiolkomplexen: In $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{py})_4]$ **54** beträgt der Rh-Rh-Abstand 2.39 Å^[116]. Auffällig länger ist die Rh-Rh-Bindung, wenn Triphenylphosphin in den axialen Positionen angelagert wird: 2.45 Å^[193] in $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{PPh}_3)_2]$ **55**.

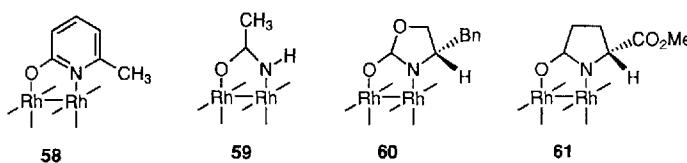
Äußerst interessante Effekte ergeben sich mit Dimethylsulfoxid (DMSO) als Ligand. Als axialer Ligand ist es in $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{dmso})_2]$ **56** über das Schwefelatom^[92] und in $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4(\text{dmso})_2]$ **57** über das Sauerstoffatom gebunden^[117, 118]. Bevorzugt über das Schwefelatom gebunden ist



DMSO auch im Propionat^[117] und im Benzoat^[119]. Der ambidente Charakter des DMSO ist bekannt; ungewöhnlich ist in diesem Fall, daß es an dasselbe Metall in derselben Oxidationsstufe unterschiedlich gebunden wird^[120]. Man nimmt an, daß dies auf die wegen der elektronenziehenden Liganden größere Lewissäurestärke des $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4]$ zurückzuführen ist. Die verbrückenden und die axialen Liganden können nicht nur den Abstand zwischen den Rh-Atomen, sondern auch die spektroskopischen Eigenschaften der Rhodiumdimere beeinflussen^[68]. Besonders deutlich wird dies bei den Farben der Komplexe: $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ **46** und $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ **48** sind smaragdgrün und $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{PPh}_3)_2]$ **55** ist dunkelrot^[121]; $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{dmso})_2]$ **56** bildet orangefarbene Prismen und $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4(\text{dmso})_2]$ **57** dunkelblaue Nadeln^[117].

Weitere wichtige Rhodium(II)-Dimere sind solche, in denen der verbrückende Ligand nicht über zwei Sauerstoff-, sondern über ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom koordiniert ist. Ein typischer Vertreter ist das 2-Oxypyridin **58**^[122]. (Bei den Verbindungen **58**–**61** ist jeweils nur einer der vier Liganden dargestellt.) Weitere Rhodium(II)-carboxamide wurden mit Acetamid

(\rightarrow 59)^[123], dem chiralen Oxazolidinon (\rightarrow 60)^[124] und Pyrrolidon (\rightarrow 61)^[125] synthetisiert. 60 und 61 sind wichtige Katalysatoren für die enantioselektive Cyclopropanierung^[22].

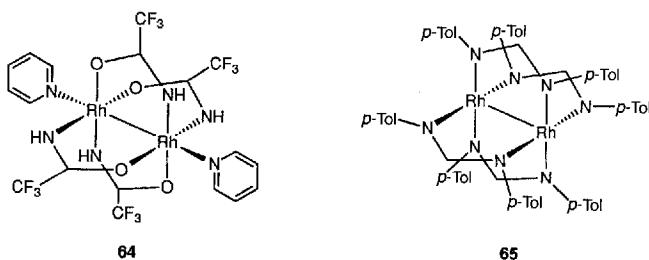


Sowohl die Oxypridin- als auch die Carboxamidkomplexe haben eine ähnliche Struktur wie die Carboxylate (Laternenstruktur). Für Oxypridine beträgt der Rh-Rh-Abstand 2.35–2.36 Å und für die Carboxamide 2.39–2.45 Å. Man erklärt die Verkürzung des Rh-Rh-Abstands in den Oxypridinkomplexen mit dem Fehlen von axialen Liganden. Der Substituent in 6-Stellung am Pyridinring befindet sich oberhalb der axialen Position, so daß die Koordination axialer Liganden verhindert wird^[122].

Über den Einfluß axialer Liganden in Carboxamidkomplexen weiß man weniger, da von diesen nicht viele Kristallstrukturuntersuchungen durchgeführt wurden. Das Acetamidat $[\text{Rh}_2(\text{acm})_4]$ 62 ($=$ 59) ist zwar ohne axiale Liganden charakterisiert worden, doch sind keine Angaben zu Atomabständen vorhanden^[123]. Im DMSO-Addukt $[\text{Rh}_2(\text{acm})_4(\text{dmso})_2]$ 63 beträgt der Rh-Rh-Abstand 2.44 Å^[126]. Der DMSO-Ligand ist dabei wie in den Alkylcarboxylaten in der axialen Position über das Schwefelatom gebunden. Das ist in Einklang mit einem elektronenreichen Rhodiumatom und ist unzweifelhaft eine Folge des elektronenschiebenden Stickstoffatoms.

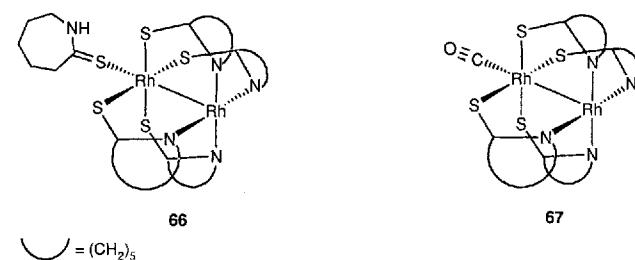
Das Trifluoracetamidat $[\text{Rh}_2(\text{tfm})_4]$ ist bis heute das einzige Beispiel für ein perfluoriertes Carboxamid. Im Pyridinkomplex $[\text{Rh}_2(\text{tfm})_4(\text{py})_2]$ 64 beträgt der Rh-Rh-Abstand 2.47 Å^[127] und ist damit etwas länger als der des nichtfluorierten Carboxamids. Es wäre interessant, den Bindungsmodus von in den axialen Positionen gebundenen DMSO-Liganden zu bestimmen, da die verbrückenden Liganden ein elektronenschiebendes Stickstoffatom und eine elektronenziehende Trifluormethylgruppe enthalten.

Es gibt nur ein Beispiel für ein Rhodium(II)-Dimer mit einem über zwei Stickstoffatome verbrückenden Liganden: das Di(*para*-tolyl)formamidinat $[\text{Rh}_2(\text{fmd})_4]$ 65 mit einem Rh-Rh-Abstand von 2.43 Å^[128].

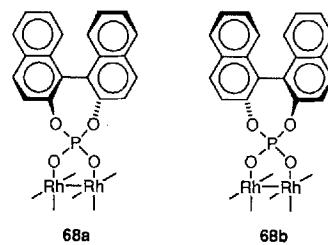


Strukturuntersuchungen an Rhodium(II)-thiocarboxamiden enthalten eine interessante Komplexgeometrie. Anders als Thiocarboxylate und Carboxamide sind die Thiocarboxamid-

liganden nicht antiparallel angeordnet, sondern ein Rhodiumatom ist von vier Schwefelatomen und das andere von vier Stickstoffatomen des verbrückenden Liganden umgeben. Zwei Thiocaprolactamkomplexe wurden untersucht: das Monothiocaprolactam $[\text{Rh}_2(\text{tcap})_4(\text{Htcap})]$ 66 und das Monocarbonyladdukt $[\text{Rh}_2(\text{tcap})_4(\text{CO})]$ 67^[129]. Ungewöhnlich ist außer der Anordnung der verbrückenden Liganden, daß nur ein Ligand in einer axialen Position koordiniert wird, und zwar an der Seite des Dimers, an der sich der Schwefelsubstituent befindet. Der Rh-Rh-Abstand ist mit 2.49 Å recht lang.



Sulfonat-^[130] und Phosphonatkomplexe^[131] von Rhodium(II) waren unter den ersten synthetisierten Katalysatoren ohne Carboxylatliganden. Während das Sulfonat nicht strukturell untersucht wurde, fand man in $[\text{Rh}_2(\text{HPO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ eine Rh-Rh-Bindungslänge von 2.48 Å^[132]. Diese verbrückenden Liganden wurden nicht sehr häufig verwendet, aber die ungewöhnlich lange Rh-Rh-Bindung im Phosphonat war Anlaß genug, die Rhodium(II)-Komplexe von (*S*)-(+)1,1'-Binaphthyl-2,2'-diylphosphat, $[\text{Rh}_2\{(\text{S})\text{-bnp}\}_4]$ ^[133] 68a, und vom (*R*)-(−)-Isomer, $[\text{Rh}_2\{(\text{R})\text{-bnp}\}_4]$ ^[134] 68b, aus $\text{Na}_4[\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4] \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. durch Ligandensubstitution aus $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ herzustellen. (Es ist in den Formeln jeweils nur einer der vier Liganden dargestellt.)



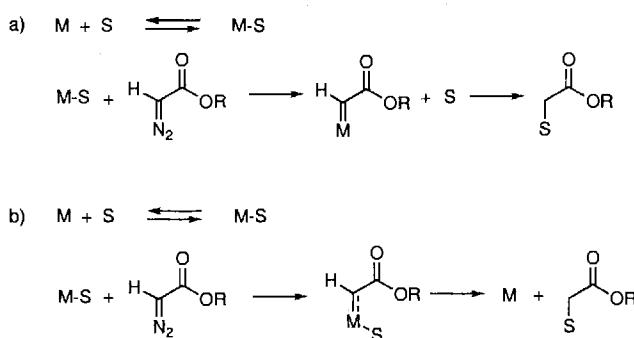
Der Acetonitril-Komplex $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{10}(\text{BF}_4)_4]$ 69^[135] ist ein Beispiel für Dirhodium(II)-Komplexe mit nichtverbrückenden Liganden, zu denen auch andere Alkyl- oder Arylcyanide und -isocyanide gehören. Es handelt sich dabei um ein relativ neues und schnell wachsendes Forschungsgebiet. Die für Rh-Rh-Bindungen größten Abstände wurden mit 2.62 Å für 69^[135] und Werten zwischen 2.78 und 2.83 Å für die Isocyanide bestimmt^[136]. Damit erreichen sie am ehesten den bereits erwähnten Erwartungswert von 2.7 bis 2.8 Å für eine Rh-Rh-Einfachbindung.

6. Chemoselективität von Rhodium(II)-induzierten Reaktionen

6.1. Mechanismus

Aus Strukturuntersuchungen an Rhodium(II)-Dimeren mit ihrer charakteristischen axialen Bindung können Rückschlüsse auf die Struktur der Carbenoidzwischenstufe gezogen werden. Ein besonders interessantes Beispiel beschrieb Doyle^[137]: $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$ kann anders als nichtaktivierte Carboxylate und Carboxamide eine Alkenyl- π -Bindung binden. Leider sind diese π -gebundenen Carbenoide weder spektroskopisch noch kristallographisch charakterisiert. Der Nachweis ihrer Existenz und ein Einblick in die Struktur der Zwischenstufe gelingt über Reaktivitäts-Selektivitäts-Korrelationen mit stabilen Fischer-Carbenkomplexen^[138].

Ein ausführlicher Mechanismus für die Rhodium(II)-induzierte Zersetzung von α -Diazoketonen wurde zuerst von Teyssié et al. aufgestellt (Schema 3)^[63]. Als ersten Schritt postulierten

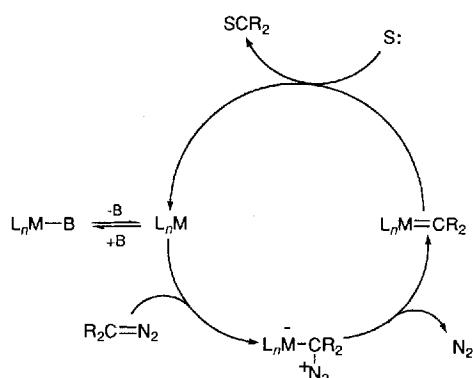


Schema 3. Mechanismus der Übergangsmetallkatalysierten Reaktion von α -Diazokarbonylverbindungen nach Teyssié et al. a) Carbenoidmechanismus. b) Koordinationsmechanismus.

sie die Bildung eines Metall-Substrat-Komplexes M-S, der dissoziiert, wenn das Metall von dem α -Diazooester angegriffen wird. Durch Abspaltung von Stickstoff entsteht der Metallcarbenkomplex. Das Substrat greift diesen dann von außerhalb der Koordinationssphäre des Metalls an (Carbenoidmechanismus). Teyssié schlug auch einen Koordinationsmechanismus vor, bei dem der Metall-Substrat-Komplex während der Bildung des Metallcarbenoids erhalten bleibt. Substrat und Carben reagieren dabei innerhalb der Koordinationssphäre des Metalls miteinander. Man nimmt an, daß Rhodiumcarbenoide nach dem Carbenoidmechanismus und Palladiumcarbenoide nach dem Koordinationsmechanismus reagieren.

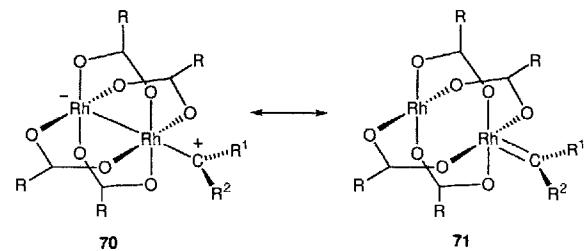
Später hat Doyle den in Schema 4 gezeigten katalytischen Kreisprozeß aufgestellt, um den Reaktionsverlauf zwischen einer α -Diazocarbonylverbindung und einem Übergangsmetall wie Rhodium zu erklären^[11]. Im ersten Schritt wird das Metall von der Lewis-Base (z.B. dem Lösungsmittel) dekomplexiert. Dann wird das Metall von der Diazogruppe unter Bildung einer metallhaltigen zwitterionischen Zwischenstufe angegriffen. Durch Stickstoffabspaltung, die vermutlich durch eine π -Rückbindung eingeleitet wird, entsteht das Metallcarbenoid. Dieses kann dann mit Substraten, wie Alkenen und C-H-Bindungen,

zum Endprodukt reagieren. Der Katalysator wird zurückgebildet und so der Kreis geschlossen.

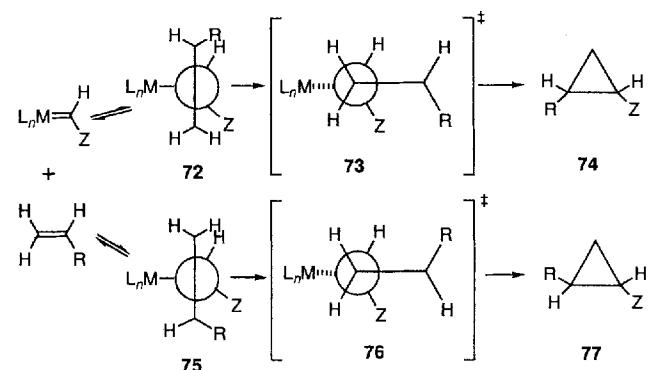


Schema 4. Mechanismus der Übergangsmetallkatalysierten Reaktion von α -Diazocarbonylverbindungen nach Doyle et al. S = Substrat; M = Metall; R = Alkyl, Aryl; B = Lewis-Base.

Die Resonanzstrukturen **70** und **71** wurden zur Beschreibung der Rhodium(II)-Carbenoidspezies vorgeschlagen^[1, 22]. Ein Rhodiumcarbenoid wurde allerdings bislang weder isoliert noch spektroskopisch untersucht.



Wie mit den Resonanzstrukturen **70** und **71** angedeutet wird, sollte sich die Carbenoidzwischenstufe wie ein metallstabilisiertes Carbokation verhalten. Diese Formulierung des Rhodiumcarbenoids hat Doyle in seinem Mechanismus der Cyclopropanierung gewählt (Schema 5)^[11]: Im ersten Schritt koordiniert das Alken an das Rhodiumcarbenoid zu den Komplexen **72** oder **75**. Der Alkensubstituent R kann entweder *syn* oder *anti* relativ zum



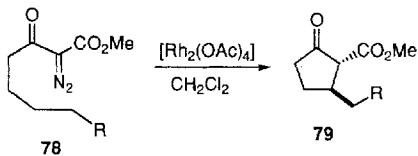
Schema 5. Mechanismus der Cyclopropanierung nach Doyle et al. R = Alkyl, Z = CO_2Et .

Carbensubstituenten Z angeordnet sein; diese Orientierung findet sich in den Cyclopropanen **74** und **77** wieder. An dem niedriger substituierten C-Atom des Alkens bildet sich die σ -Bindung. Dadurch kann die positive Ladung am höher substituierten C-Atom des Alkens im Übergangszustand (**73** bzw. **76**) besser stabilisiert werden. Durch Rückseitenabspaltung des Metalls wird der Komplex zerstört und gleichzeitig das Cyclopropan (**74** bzw. **77**) gebildet. Die Wechselwirkung der Gruppen R und Z sowohl im π -Komplex als auch im Übergangszustand ist dabei entscheidend für den relativen Anteil der gebildeten diastereomeren Cyclopropane^[139].

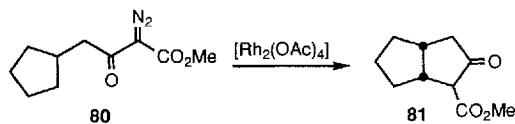
6.2. Insertion in C-H-Bindungen

6.2.1. Sterische Faktoren

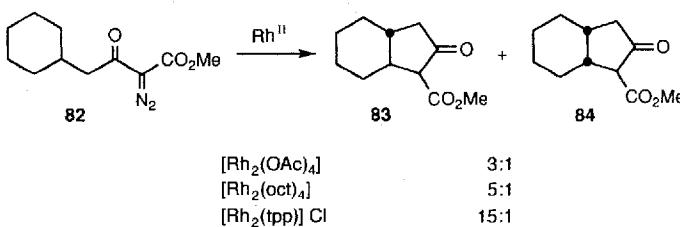
Den größten Teil unseres heutigen Wissens über intramolekulare Insertionen in C-H-Bindungen von Carbenoiden verdanken wir den Untersuchungen von Taber et al.^[140] sowie von Doyle et al.^[141]. In den frühen Arbeiten befaßten sich Taber et al. mit der Reaktion des α -Diazo- β -ketooesters **78** mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ als Katalysator^[140]. Als Hauptprodukt wurde das Cyclopentanon **79** isoliert. Diese bedeutsamen ersten Berichte zeigten, daß Insertionen in C-H-Bindungen effizient an frei drehbaren acyclischen Verbindungen möglich sind^[140].



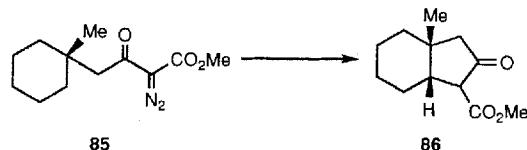
Sterische Faktoren können eine wichtige Rolle bei der Bestimmung des Insertionsverhältnisses spielen. So bildet sich bei einer Insertion in eine C-H-Bindung eines Cyclopentans nur das *cis*-substituierte Produkt^[142] (vgl. Umsetzung von **80** zu **81**). Für



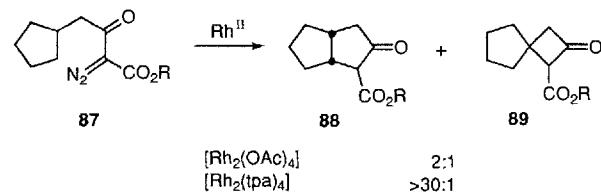
eine Insertion in eine C-H-Bindung eines Cyclohexans hängt das *cis/trans*-Verhältnis vom Katalysator ab: Beispielsweise führt die Behandlung des Cyclohexyldiazoketons **82** mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ zu einer 3:1-Mischung der *trans*- und *cis*-Insertionsprodukte **83**



und **84**. Mit dem Octanoat $[\text{Rh}_2(\text{oct})_4]$ als Katalysator erhöht sich das Verhältnis auf 5:1, mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Tetraphenylporphyrinrhodiumchlorid $[\text{Rh}(\text{tpp})\text{Cl}]$ sogar auf 15:1 zugunsten des *trans*-Produktes. Aus der Methylcyclohexyl-Verbindung **85** erhielt man ausschließlich das *cis*-Octahydro-1*H*-indol **86** (Katalysator: $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$). In diesem Fall blockiert die Methylgruppe am Ring die für die Bildung des *trans*-Produktes notwendige Annäherung des Rhodiumcarbenoids an das äquatoriale Wasserstoffatom.

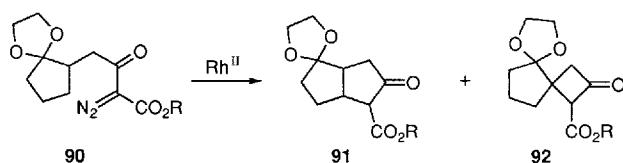


Der Ringschluß elektrophiler Rhodiumcarbenkomplexe konformativ beweglicher acyclischer Verbindungen ergibt bevorzugt Fünfringe^[140]. Die Reaktivität der C-H-Bindungen fällt dabei in der Reihe Methin > Methylen \gg Methyl^[140]. Ikegami et al. berichteten, daß das Triphenylacetat $[\text{Rh}_2(\text{tpa})_4]$ mit seinem sterisch anspruchsvollen Liganden am Rhodiumatom eine außergewöhnlich hohe Selektivität für eine Insertion in eine Methylen-C-H-Bindung gegenüber der in eine Methin-C-H-Bindung zeigt, wenn der α -Diazo- β -ketester an cyclische Systeme gebunden ist^[143]. Taber et al.^[140] sowie Cane und Thomas^[142] beschreiben, daß die Reaktion des Diazoesters **87** mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ eine 2:1-Mischung aus **88** und **89**, mit $[\text{Rh}_2(\text{tpa})_4]$ hingegen ausschließlich **88** liefert (R = Alkyl). Die nahezu voll-



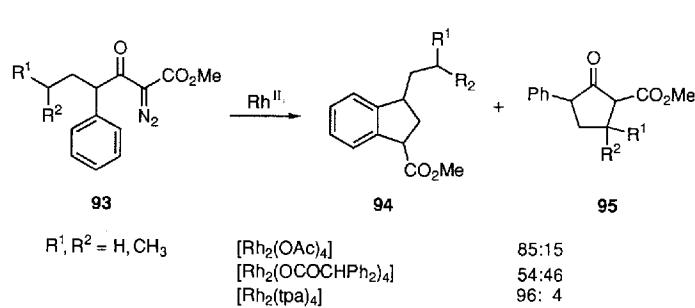
ständige Selektivität für die Insertion in die Methylen-C-H-Bindung wurde mit dem sterischen Anspruch des verbrückenden Liganden am Rhodiumatom erklärt. Daher ist dieser Katalysator bei Insertionen in C-H-Bindungen von Cyclen dem Acetat $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ überlegen. Das Acetamidat $[\text{Rh}_2(\text{acm})_4]$ ^[144] begünstigt eine C-H-Insertion in Methin- gegenüber einer in Methylen-C-H-Bindungen, da hier elektronische Faktoren die Regioselektivität des Katalysators bestimmen^[145, 146] (vgl. Umsetzung von **90** zu **91** und **92**). So können sich $[\text{Rh}_2(\text{acm})_4]$ und $[\text{Rh}_2(\text{tpa})_4]$, bei dem sterische Faktoren ausschlaggebend sind, gegenseitig bei regioselektiven Insertionen in C-H-Bindungen ergänzen.

Ikegami et al. konnten zeigen, daß $[\text{Rh}_2(\text{tpa})_4]$ mit seinen sterisch anspruchsvollen Brückenliganden eine besondere Selektivität für eine Insertion in Aryl-C-H-Bindungen gegenüber einer in aliphatische C-H-Bindungen oder gegenüber Cyclopropanierungen in Rhodium(n)-katalysierten Reaktionen von α -Diazocarbonylverbindungen aufweist^[147]. Taber und Ruckle hatten

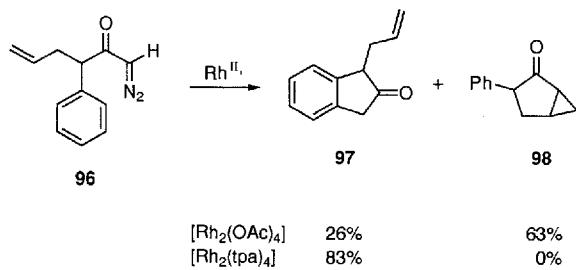


[Rh ₂ (OAc) ₄]	37:63
[Rh ₂ (tfa) ₄]	56:44
[Rh ₂ (acm) ₄]	14:86
[Rh ₂ (piv) ₄]	37:63
[Rh ₂ (OBz) ₄]	54:46
[Rh ₂ (OCOCHPh) ₄]	64:36
[Rh ₂ (OCOCMePh ₂) ₄]	82:18
[Rh ₂ (tpa) ₄]	96: 4

für die $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ -induzierte Reaktion des α -Diazoketons **93** gezeigt, daß die Insertion in Aryl-C-H-Bindungen (Bildung von **94**) und solche in Methylen-C-H-Bindungen energetisch (Bildung von **95**) sehr ähnlich sind^[140]. Durch $[\text{Rh}_2(\text{tpa})_4]$ oder das Diphenylmethylpropionat $[\text{Rh}_2(\text{OCOCMePh}_2)_4]$ wurde die Insertion in die Aryl-C-H-Bindung gegenüber der in eine Methylen-C-H-Bindung begünstigt. Man vermutet, daß die größere sterische Hinderung durch den Brückenliganden am Rhodium-atom die Insertion in die Methylen-C-H-Bindung verlangsamt.



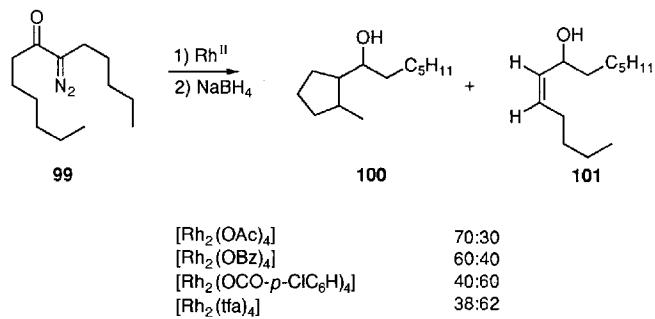
[Rh₂(tpa)₄] begünstigt auch die Insertion in eine Aryl-C-H-Bindung gegenüber einer Cyclopropanierung: So führt die Cyclisierung von **96** [Rh₂(tpa)₄]-katalysiert in 83% Ausbeute ausschließlich zum Indan-2-on **97** und [Rh₂(OAc)₄]-katalysiert zu **97** (26%) und **98** (63%)^[147]. Der sterisch anspruchsvolle Triphenylacetatligand scheint die Insertion in die Aryl-C-H-Bindung nicht zu stören.



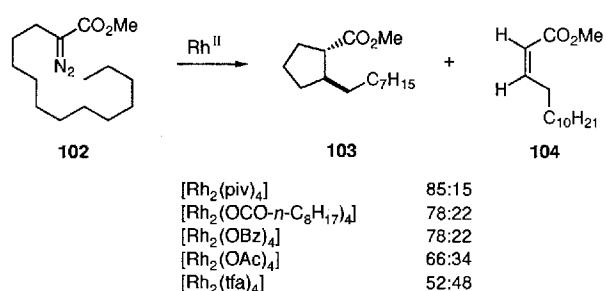
6.2.2. Elektronische Faktoren

Taber et al. entdeckten, daß der Ligand in Rhodium(II)-carboxylaten eine wichtige Rolle bei der Cyclisierung des α -Diazo-

ketons **99** zu **100** spielt^[148]. Stark elektronenziehende Liganden begünstigen die β -Wasserstoffeliminierung unter Bildung von **101** und elektronenschiebende eine 1,5-Insertion. Mit dem reak-

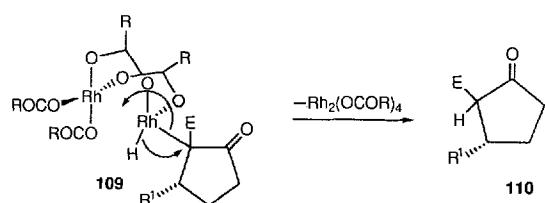
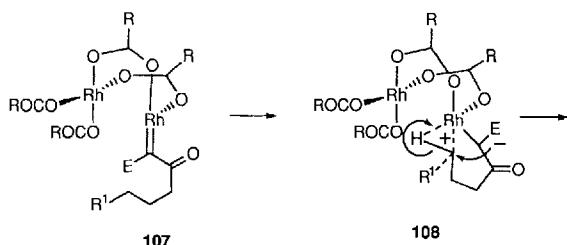
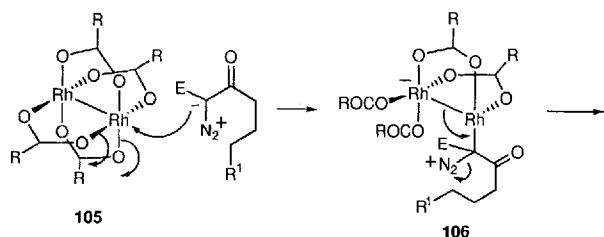


tiveren Rhodiumcarbenoid, das aus dem Trifluoracetatkatalysator entsteht, wird der Reaktionsweg mit der günstigeren Entropie (die β -Wasserstoffeliminierung) eingeschlagen. Einen ähnlichen Trend gibt es auch bei den Reaktionen des α -Diazooesters **102** zu den Verbindungen **103** und **104**.



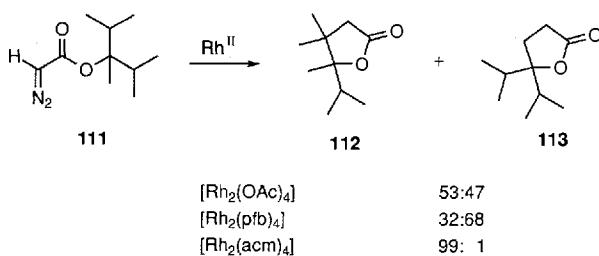
Einen ausführlichen Mechanismus, der die Rolle des Metalls bei Insertionen in C-H-Bindungen beschreibt, haben Taber et al. vorgeschlagen (Schema 6)^[140]. Durch den Angriff der α -Diazocarbonylverbindung auf die axiale Position des Rhodiumdimers bildet sich zunächst die Zwischenstufe **106**. Anschließend wird die Rh-Rh-Bindung unter Verlust von Stickstoff gespalten, und es entsteht **107**. Das Rhodiumatom sollte nun hinreichend elektrophil sein, um eine C-H- σ -Bindung, z.B. im Sinne einer Oxonium-Ion-ähnlichen Dreizentrenbindung in **108**, zu binden. Eine Elektronenverschiebung führt zur Bildung der C-C-Bindung. Es schließt sich die Eliminierung des Rhodiumhydrids an, wodurch das Insertionsprodukt **110** gebildet und der Katalysator zurückgewonnen wird. Dieser sehr spekulative Mechanismus wirft einige interessante Fragen auf. Eine Spaltung der Rh-Rh-Einfachbindung ist sehr ungewöhnlich, wenn man die hohe Stereoselektivität dieser Reaktionen bedenkt. Nach dem von Taber et al. vorgeschlagenen Mechanismus sollten die elektronischen Eigenschaften des Brückenliganden die Labilität der Rh-Rh-Bindung und dadurch den Mechanismus der Insertion in die C-H-Bindung beeinflussen.

Durch die Reaktion von α -Diazoestern mit Rhodiumkatalysatoren können hochsubstituierte γ -Lactone leicht synthetisiert werden. Doyle et al. haben das Diazoacetat 111 mit



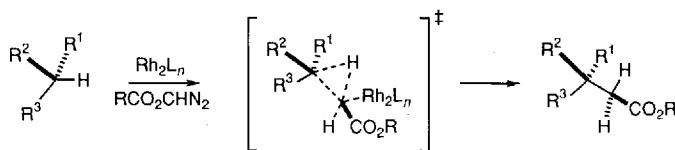
Schema 6. Mechanismus der C-H-Insertion nach Taber et al. R = Alkyl, Aryl; E = $\text{CO}_2\text{R}'$; R' = Alkyl, Aryl.

$[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ in Dichlormethan bei 25°C umgesetzt, wobei die beiden γ -Lactone **112** und **113** in nahezu gleichen Anteilen gebildet wurden^[141, 146]. Es wurde also nahezu statistisch in die C-H-Bindungen inseriert. Durch Wahl anderer Liganden am Katalysator konnte die Produktverteilung erheblich beeinflußt werden: Mit $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$ erhielt man ein Gemisch der beiden Lactone, und mit $[\text{Rh}_2(\text{acm})_4]$ bildete sich ausschließlich das Lacton **112**. Die Regioselektivität dieser Reaktionen kann also durch Wahl der Liganden kontrolliert werden. Die Ergebnisse verdeutlichen auch, daß ein intermedienes Metallicarbene und nicht ein freies Carben in die C-H-Bindungen inseriert wird. Die erhöhte Regioselektivität der $[\text{Rh}_2(\text{acm})_4]$ -katalysierten Insertion deutet auf einen kompakten Übergangszustand bei Verwendung von Katalysatoren mit Donorliganden hin.



Die in Dirhodium(II)-carboxylat- und -carboxamid-katalysierten Reaktionen gebildeten Metallcarbene sind elektrophil und reagieren daher wie metallstabilisierte Carbokationen und nicht wie übliche Metallcarbene^[11]. Doyle et al. stellten einen

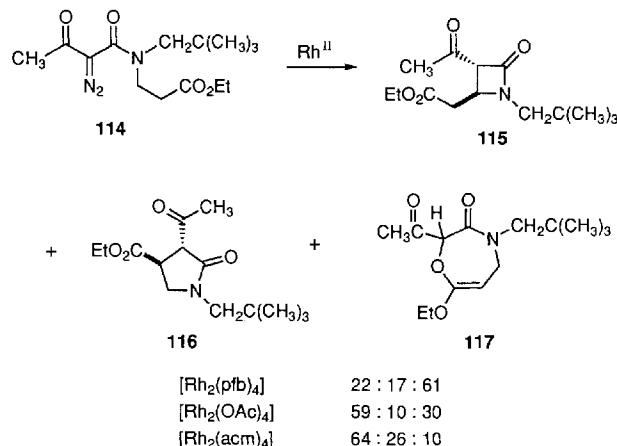
Mechanismus für die C-H-Insertion auf (Schema 7)^[141], der sich grundsätzlich von Tabers Vorschlag unterscheidet. Sie berücksichtigen dabei, daß in die C-H-Bindung unter Retention der Konfiguration inseriert wird und daß die Liganden am Katalysator während der Insertion unangetastet bleiben, wie durch die hohen Enantioselektivitäten der Reaktionen mit chiralen Dirhodium(II)-carboxamiden bewiesen wurde.



Schema 7. Mechanismus der C-H-Insertion nach Doyle et al. R, R¹, R², R³ = Alkyl, Aryl.

Im Mechanismus nach Doyle überlappt das p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms mit dem σ -Orbital der reagierenden C-H-Bindung. Danach werden gleichzeitig die C-C- sowie die C-H-Bindung gebildet und das Metall abgespalten. Elektronenziehende Liganden erhöhen die Elektrophilie des Carbens, so daß die neuen Bindungen weiter entfernt von der zu lösenden C-H-Bindung gebildet werden (früherer Übergangszustand) und die Selektivität erniedrigt wird. Weniger stark elektronenziehende Liganden wie Carboxamide sollten zu einem späteren Übergangszustand führen und so die Selektivität erhöhen.

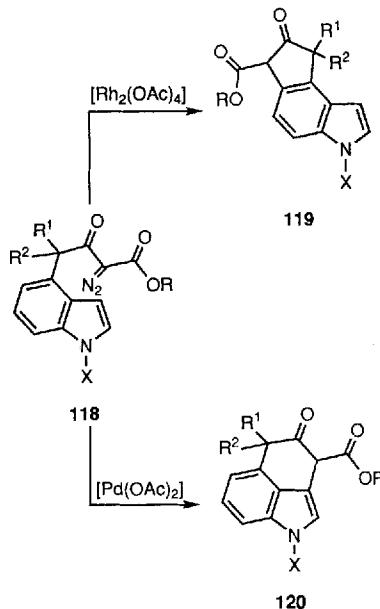
Die Bedeutung der Konformation für intramolekulare Reaktionen von α -Diazoacetoacetamiden wurde ebenfalls von Doyle et al. gezeigt^[149]. Dazu hatten sie α -Diazoacetoacetamide mit katalytischen Mengen eines Rhodium(II)-carboxylats versetzt. Einige Produkte leiten sich von einer Carbonyl-Ylidzwischenstufe ab, andere von einer intramolekularen Insertion in eine C-H-Bindung. Die Umsetzung von **114** in siedendem Benzol lieferte ein Gemisch der β - und γ -Lactame **115** und **116** sowie das Folgeprodukt **117** des Carbonyl-Ylids. Mit $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$,



$[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ und $[\text{Rh}_2(\text{acm})_4]$ wurden die Produkte in unterschiedlichen Anteilen gebildet. Mit $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$ entsteht aus **114** hauptsächlich **117** durch Abfang der Estercarbonylgruppe der Metallcarbenzwischenstufe. Dies ist unzweifelhaft darauf zu-

rückzuführen, daß dieser Rh^{II}-Komplex von den drei hier verwendeten Katalysatoren die höchste Oxophilie aufweist. Die bevorzugte Bildung des β -Lactams ergibt sich daraus, daß die Konformation begünstigt ist, in der das Carbenkohlenstoffatom und der sterisch weniger gehinderte Amidsubstituent benachbart sind, und daraus, daß die dem Amidstickstoffatom benachbarte C-H-Bindung aktiviert ist.

Hapalindolalkaloide wurden in hoher Ausbeute durch eine intramolekulare Insertion in eine C-H-Bindung synthetisiert^[150]. Mit [Cu(acac)₂] als Katalysator bildet sich der Tricyclus **119** in 20% Ausbeute durch Insertion des Carbenoids in die C5-H-Bindung des Indols **118**.



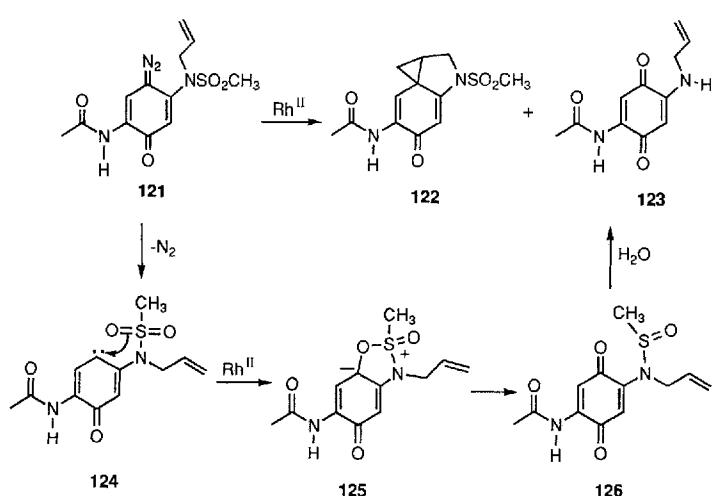
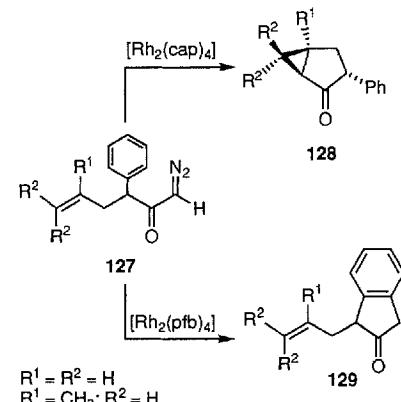
Mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ erhält man das unerwünschte Produkt **119** in 89% Ausbeute. Mit Palladium(II)-acetat in Methanol wurde die gewünschte Verbindung **120** in 71% Ausbeute synthetisiert. Für die Palladiumkatalyse nimmt man einen Mechanismus an, bei dem eine zwitterionische Zwischenstufe, die durch polare Lösungsmittel stabilisiert wird, an der 3-Position des Indols cyclisiert. Die rhodiumkatalysierte Reaktion läuft bevorzugt über einen Fünfring-Übergangszustand ab.

Sundberg et al.^[151] haben die Synthese des Spirocyclopropylchinons **122** über eine intramolekulare Carbenoidaddition untersucht. **122** ist die Vorstufe eines A-Rings des Antitumor-antibioticums CC-1065. Die katalytische Zersetzung des Diazo-ketons **121** mit $[\text{Rh}_2(\text{piv})_4]$ (40°C , 2 h) eignet sich am besten für die Cyclopropanierung. Das desulfonylierte Chinon **123** wurde

dabei je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten. Mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ war die Reaktion relativ langsam, mit den besser löslichen Komplexen $[\text{Rh}_2(\text{oct})_4]$ und $[\text{Rh}_2(\text{piv})_4]$ verlief sie schneller und lieferte ein günstigeres Cyclopropan/Chinon-Verhältnis. Die Bildung des desulfonylierten Chinons **123** wurde auf eine intramolekulare Übertragung eines Sauerstoffatoms auf das Carbenoidkohlenstoffatom zurückgeführt. Das dabei gebildete Zwischenprodukt **126** wurde unter den Reaktionsbedingungen zu **123** hydrolysiert.

6.3. Konkurrenzversuche

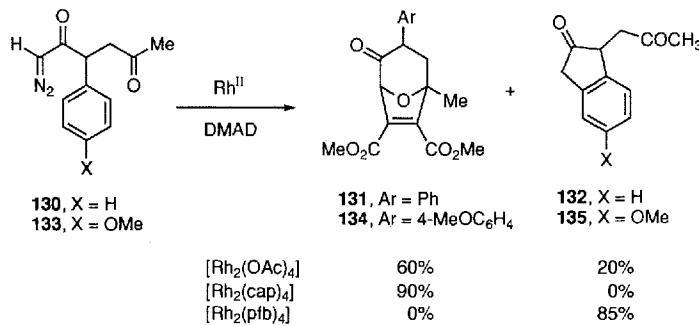
Carboxylat- und Carboxamidliganden von Dirhodium(II)-Katalysatoren beeinflussen die Chemoselktivität in Umsetzungen von α -Diazocarbonylverbindungen mit Metallcarbenen^[152]. Die 1-Diazo-3-aryl-5-hexen-2-one **127** wurden mit Rhodium(II)-Katalysatoren versetzt, um die Konkurrenz zwischen der intramolekularen Cyclopropanierung und der intramolekularen aromatischen Substitution zu untersuchen. Mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ entstehen die Produkte beider Umsetzungen, **128** und **129**, in gleichen Mengen. Mit $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$ bildet sich das Produkt der aromatischen Substitution, mit dem Caprolactamat $[\text{Rh}_2(\text{cap})_4]$ ausschließlich das der Cyclopropanierung.



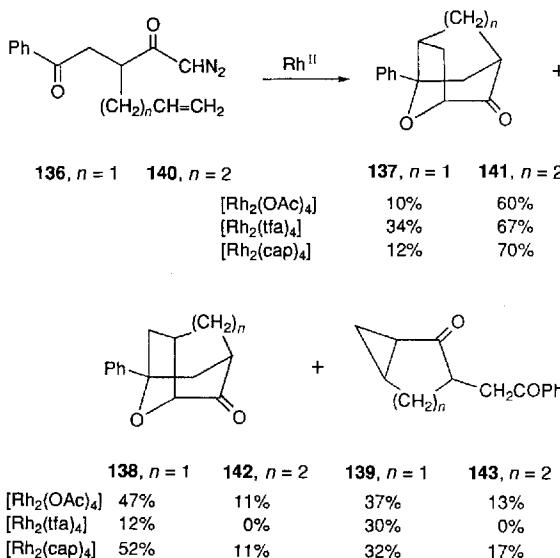
Ähnliche Ergebnisse erhielt man mit Dirhodium(II)-Katalysatoren für Konkurrenzreaktionen zwischen intramolekularer Cyclopropanierung und Insertion in tertiäre C-H-Bindungen, zwischen aromatischer Cycloaddition und Insertion in C-H-Bindungen, zwischen Cyclopropanierung und aromatischer Cycloaddition sowie zwischen Insertion in C-H-Bindungen und aromatischer Substitution. Es ist bemerkenswert, bis zu welchem Grad man für ein so breites Spektrum an Carbenreaktionen eine Chemoselktivität einfach durch den Wechsel des Liganden am Katalysator von Perfluorbutyrat zu Carboxamid erreicht. Das deutlich unterschiedliche chemische Verhalten von $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4]$ und $[\text{Rh}_2(\text{cap})_4]$ wird mit den Ladungsverteilungen und den Grenzorbitalen erklärt. Für manche Substrate kann auch die Konformation eine große Rolle bei der Produktbildung spielen^[152].

Der Katalysator hatte auf die Produktverteilung bei den Reaktionen der Diazoverbindungen **130** und **133** einen erheblichen

Einfluß; bei diesen Substraten konkurriert die intramolekulare aromatische Substitution mit der Bildung des Carbonyl-Ylids^[153]. Bei der $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ -katalysierten Zersetzung von **130** erhielt man in Gegenwart von Dimethylacetylenedicarboxylat (DMAD) ein Gemisch des Oxabicyclooctanons **131** (60%) und des 2-Indanons **132** (20%), wobei die Carbonyl-Ylidbildung den Angriff auf das Aren überwiegt. Mit $[\text{Rh}_2(\text{cap})_4]$ entsteht ausschließlich das Cycloaddukt des Carbonylylids **131** (90%) und mit dem elektrophileren $[\text{Rh}_2(\text{pfb})_4]$ hingegen nur das Produkt der aromatischen Substitution **132** (85%). Für die Diazoverbindung **133** erhält man ähnliche Ergebnisse (Bildung von **134** und **135**).



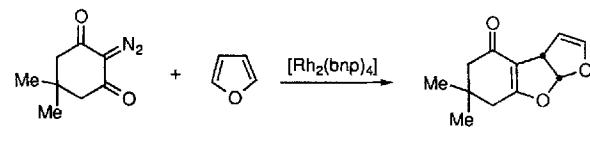
Die Reaktionen des 3-Allyl-1-diazopentan-2,5-dions **136** und des 3-Butenyl-1-diazopentan-2,5-dions **140** mit Rh^{II} -Katalysatoren wurden ebenfalls untersucht^[154]. Drei Hauptprodukte wurden isoliert, die einerseits durch die intramolekulare Reaktion einer Carbonyl-Ylidzwischenstufe (**137** und **138** bzw. **141** und **142**) und andererseits durch intramolekulare Cyclopropanierung (**139** bzw. **143**) entstehen. Mit $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4]$ wurde aus **136** unerwartet das Cycloaddukt **137** und mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ sowie $[\text{Rh}_2(\text{cap})_4]$ das Regioisomer **138** bevorzugt gebildet. Bei der butenylsubstituierten Verbindung **140** war mit jedem dieser drei Katalysatoren das Regioisomer **141** das Hauptprodukt. Aus **136** wird jeweils das Bicyclo[3.1.0]hexan **139** ($n=1$) in erheblichem Maß durch die intramolekulare Cyclopropanierung gebil-



det. Dieser Reaktionsweg (Bildung von Bicyclo[4.1.0]-heptan **143** ($n=2$)) ist bei der Umsetzung von **140** weniger bedeutend, was vermutlich auf Faktoren wie Konformation und Entropie zurückzuführen ist.

Die regiochemische Differenzierung beim Diazodion **136** durch den Liganden am Rhodiumatom ist höchst bemerkenswert. Die Kontrolle der Regiochemie in [3 + 2]-Dipolaren Cycloadditionen wird allgemein mit FMO-Modellen (FMO = Fragment Molecular Orbital) erklärt^[155]. Nach dem Ringschluß zwischen dem freien Elektronenpaar der entfernten Carbonylgruppe und dem reaktiven α -Carbonylmetallcarben soll demnach der Katalysator abgespalten und ein metallfrei komplexierter Dipol gebildet werden^[21]. Wegen der Ergebnisse mit dem Diazodion **136** ist dieser Mechanismus abzuändern: Einerseits kann der $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4]$ -Katalysator sofort nach der Erzeugung des Dipols die olefinische π -Bindung binden^[156], so daß die Energie des LUMO des gebundenen Alkens abgesenkt und so die Cycloaddition nicht mehr ein LUMO-, sondern ein HOMO-kontrollierter Prozeß ist. Andererseits kann der $[\text{Rh}_2(\text{tfa})_4]$ -Katalysator noch an den Dipol koordiniert sein (η^2 oder η^3); diese metallkomplexierte Spezies könnte dann eine intramolekulare Cycloaddition mit anderer Regiochemie eingehen. Zwischen diesen beiden Alternativen kann ohne weitergehende Untersuchungen nicht unterschieden werden.

Pirrung und Zhang untersuchten asymmetrische Dipolare Cycloadditionen von Diazoverbindungen mit Tetrakis(binaphthyldiylphosphat)dirhodium $[\text{Rh}_2(\text{bnp})_4]$ ^[134]. In diesem Katalysator ist der Rh-Rh-Abstand 0.1 Å länger als in den entsprechenden Carboxylaten^[157], was einen Einfluß auf die Katalyseigenschaften haben sollte. Interessanterweise entsteht bei der $[\text{Rh}_2(\text{bnp})_4]$ -katalysierten Cycloaddition des Diazodimodons **144** mit Furan die tricyclische Verbindung **145** in 50% Ausbeute mit 49% ee. Der erste Schritt dieser Cycloaddition



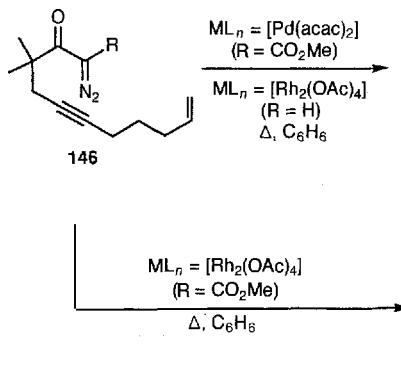
144 145

soll eine Cyclopropanierung sein^[158], womit man die asymmetrische Induktion erklärt. Diese Hypothese konnte jedoch nur mit Schwierigkeiten mit allen Versuchsbeobachtungen in Einklang gebracht werden.

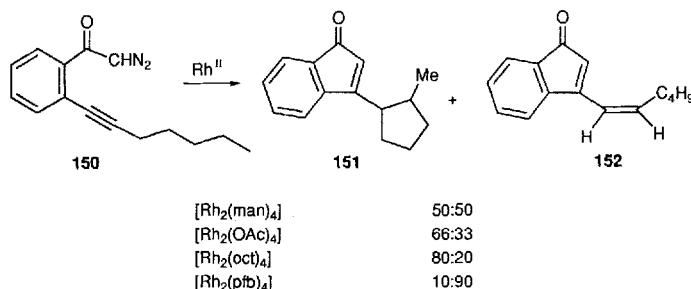
6.4. Alkin-Metathese

Die Insertion von Alkinen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen ist eine gut belegte Reaktion für nahezu alle Übergangsmetalle^[159]. Die Rh^{II} -katalysierte Reaktion von α -Diazoketonen, die Alkingruppen enthalten, wurde in neuerer Zeit zum Aufbau von polycyclischen Gerüsten genutzt. Hoye und Dinsmore haben die intramolekulare Carboidaddition an Acetylene untersucht^[160] und dabei festgestellt, daß die Produktverteilung stark vom Katalysator abhängt. So bildet sich aus dem α -Diazoketon **146** in Gegenwart katalytischer Mengen an

[Pd(acac)₂] das Cyclopropan **147** (R = CO₂Me) in 78% Ausbeute. Mit [Rh₂(OAc)₄] konnte hingegen nicht **147** sondern das Furan **149** in 65% Ausbeute isoliert werden. **149** entsteht über einen 1,5-elektrocyclischen Ringschluß des primär gebildeten Vinylcarbenoids. Ohne die stabilisierende Estergruppe bilden sich sowohl **147** (R = H) als auch das Produkt der 1,2-Wasserstoffverschiebung **148**. Das Verhältnis von **147** zu **148** ist auch von den Liganden am Rhodiumatom abhängig. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß durch Wahl des Katalysators der Reaktionsweg bestimmt werden kann.

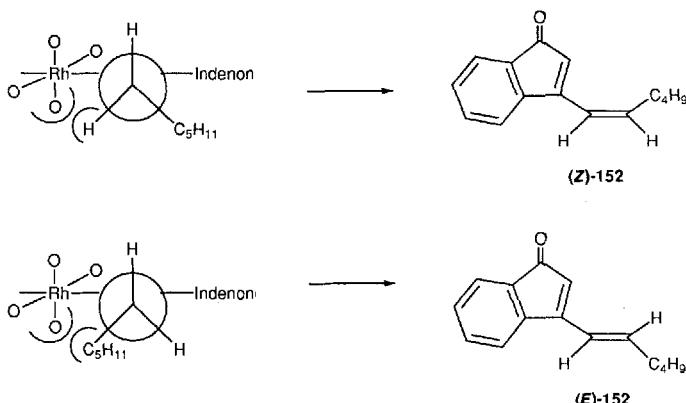


Ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei Untersuchungen an Rh^{II}-katalysierten Reaktionen von *ortho*-alkinylsubstituierten α -Diazoacetophenonen **150**^[164], wobei auch durch unterschiedliche Substituenten am Alkinkohlenstoffatom die Produktverteilung beeinflußt wird. Beim Ringschluß wird das rhodiumstabilisierte Carbenoid an die Dreifachbindung addiert, wobei sich ein Vinylcarbenoid bildet. Dieses kann sowohl eine C-H- als auch eine C-C-Wanderung und eine Insertion in die δ -C-H-Bindung des Alkylgerüsts unter Bildung von **151** bzw. **152** eingehen.



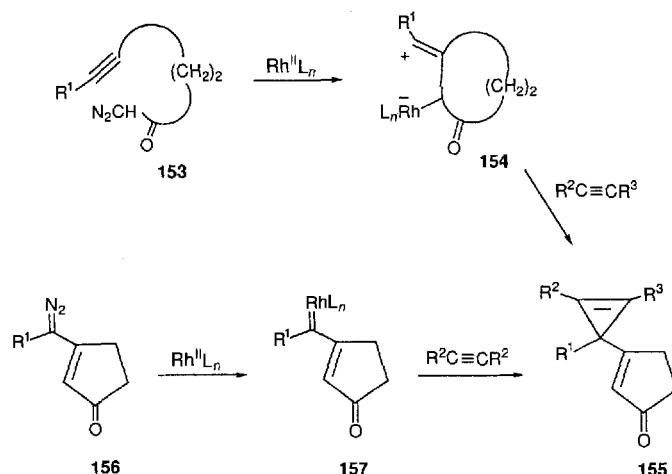
Die α -Diazoalkininsertionen waren dabei ligandenabhängig, was nur durch eine Beteiligung der metallierten Spezies im produktbestimmenden Schritt erklärt werden kann. Durch Wahl des Katalysators (man = Mandelat) konnte das Produktverhältnis erheblich beeinflußt werden. Der stärker elektronenziehende Perfluorbutyratligand fördert die β -Wasserstoffeliminierung, und die 1,5-Insertion wird von starker elektronenschiebenden Liganden begünstigt. In der Rhodiumcarbenoid-Zwischenstufe ist das Carbenkohlenstoffatom sehr elektronenarm und wird durch elektronenziehende Liganden zusätzlich

destabilisiert. Mit dieser reaktiveren Zwischenstufe wird die entropisch ungünstigere β -Wasserstoffeliminierung begünstigt. Erwähnenswert ist weiterhin die bevorzugte Bildung des thermodynamisch weniger stabilen (*Z*)-Isomers **152**, das durch 1,2-Wasserstoffverschiebung entsteht. Dabei schränkt das Rhodiumcarboxylat die Orientierung der Alkylkette während der Wasserstoffwanderung in der Metallcarbenzwischenstufe ein (Schema 8)^[162–164]. Sowohl der Reaktionsmechanismus als auch die Chemoselektivität sind stark lösungsmittelabhängig. Man kann sich viele Zwischenstufen auf dem Reaktionsweg von **150** nach **152** vorstellen, und es ist nicht einfach, die mechanistischen Unterschiede herauszufinden.



Schema 8. Stereochemische Betrachtung zur bevorzugten Bildung von (*Z*)-152.

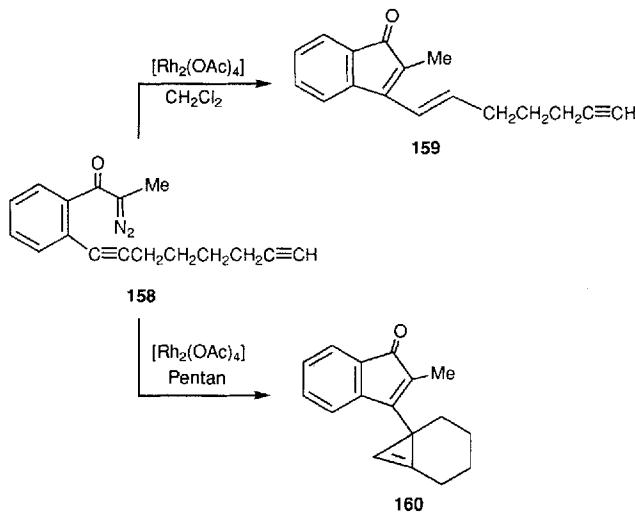
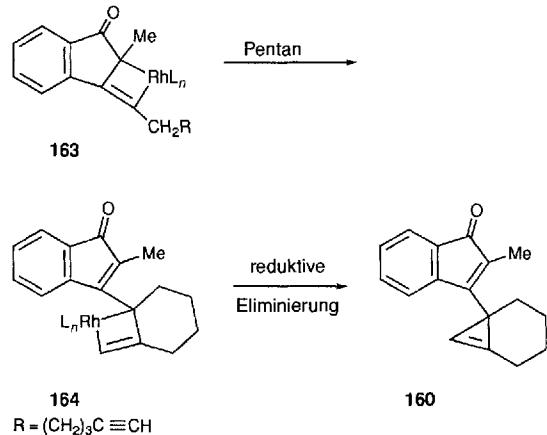
In einer weiteren Untersuchung Rhodium(II)-katalysierter Alkininsertionen berichten Hoye und Dinsmore über die *doppelte* Alkininsertion von Diazoketonen **153**^[165]. Die primär gebildete Rhodiumcarbenoid-Zwischenstufe greift dabei intramolekular die gebundene Alkineinheit an und addiert anschließend ein zugesetztes Alkin unter Bildung des cyclopropenylsubstituierten Cyclopentenons **155**. Die Wanderung des Rhodium-



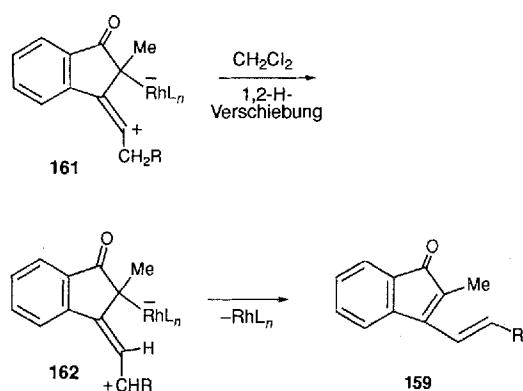
atoms zu dem R¹-substituierten Alkinkohlenstoffatom über eine [2 + 2]-Cycloaddition/Cycloreversion (**153** \rightarrow **157**) ist unwahrscheinlich, da sich die Produktverteilung ausgehend von **153** erheblich von der ausgehend vom Rhodiumcarbenoid **157**

unterscheidet, das aus dem vinylogen Diazoketon **156** erhalten wurde. Stattdessen wird die zwitterionische Zwischenstufe **154** zur Erklärung des Reaktionsmechanismus herangezogen.

Unsere anschließenden Arbeiten^[166] zeigten, daß der Mechanismus der Rhodium(II)-katalysierten Insertionen ausgesprochen vom Lösungsmittel abhängt. Die Umsetzung des α -Diazoketons **158** mit einer katalytischen Menge an $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ in CH_2Cl_2 bei 25°C ergab eine 2:1-Mischung der *cis*- und *trans*-alkenylsubstituierten Indenone **159** in einer Gesamtausbeute von 85 %. (Mit $[\text{Rh}_2(\text{oct})_4]/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhält man eine 2:3-Mischung des Cyclopropens **160** und des Indenons **159**.) In Pentan bildet sich mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ ausschließlich das Cyclopropenon **160** (80 %). Ungewöhnlich ist hierbei das Ausmaß, in dem die Chemoselektivität nur durch einen Wechsel des Lösungsmittels erreicht werden kann.

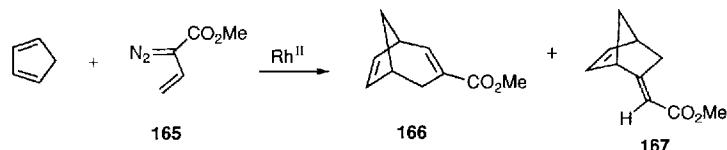


Der für die Bildung des Indenons **159** vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet im Einklang mit dem Hoye-Dinsmore-Modell^[165] einen schrittweisen Ringschluß des primär gebildeten Carbenoids: Eine 1,2-Wasserstoffverschiebung in **161** führt zur Bildung von **162**; daraus entsteht unter Rückbildung des Katalysators **159**. Die Zwischenstufen **161** und **162** sind dipolar, weshalb die Bildung von **159** in Pentan stark gehemmt ist. In Pentan verläuft die Wanderung des Metalls über die Metallacyclobuten-Zwischenstufen **163** und **164**, da so ein Aufbau von Ladungen vermieden wird.

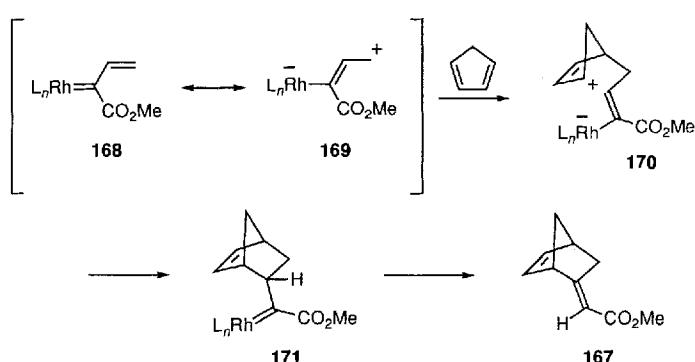


6.5. Einfluß des Lösungsmittels auf die Chemoselektivität

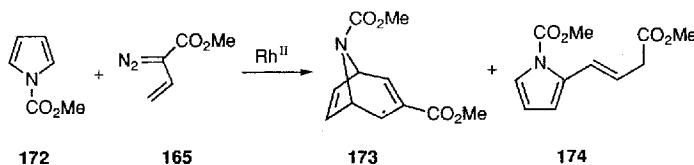
Davies et al. haben gezeigt, daß die Rhodium(II)-katalysierte Zersetzung von Vinyldiazomethanen in Gegenwart von Dienen eine direkte und stereoselektive Methode für den Aufbau von Siebenringen ist^[167]. So reagiert das Vinyldiazomethan **165** mit Cyclopentadien zu **166** und **167**^[168]. Sowohl das Lösungsmittel als auch die Liganden am Katalysator haben einen großen Einfluß auf die Produktverteilung. Die Bildung von **166** durch eine Tandemreaktion aus Cyclopropanierung und Cope-Umlagerung^[167] wird durch weniger polare Lösungsmittel gefördert. Elektronenziehende Liganden am Rhodiumatom erleichtern



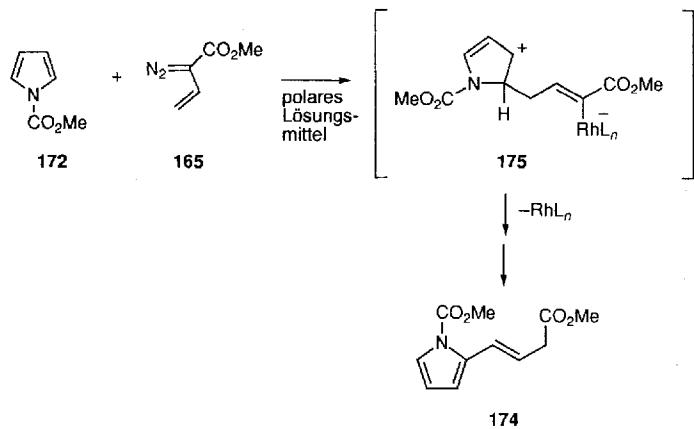
hingegen die Bildung von **167**, indem sie die Elektrophilie des metallstabilisierten Vinylcarbenoids **168** am Vinylende erhöhen (dipolare Resonanzstruktur **169**). **168/169** reagiert mit Cyclopentadien zur dipolaren Verbindung **170**, die zu **171** cyclisiert. Die nachfolgende 1,2-Wasserstoffverschiebung liefert **167**. Unpolare Lösungsmittel und elektronenschiebende Liganden verlangsamen diesen Reaktionsweg beträchtlich, so daß sich andere Produktverteilungen ergeben.



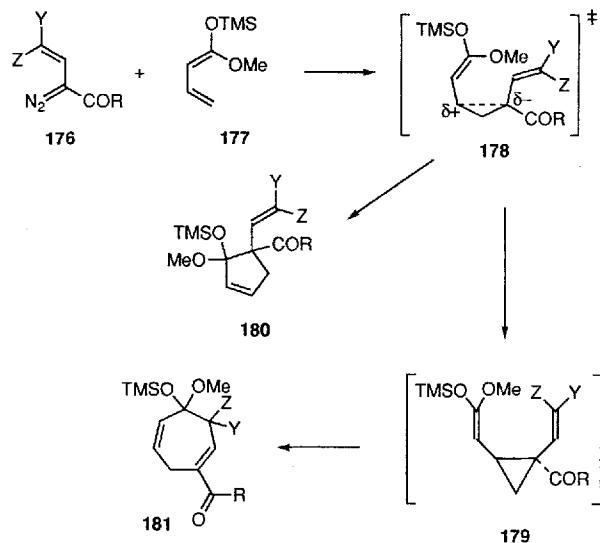
Davies et al. stellten fest, daß bei der Reaktion von **165** mit dem *N*-Methoxycarbonyl-substituierten Pyrrol **172** die beiden Produkte **173** und **174** entstehen^[168, 169]. Auch hier konnte die Produktverteilung durch ein geeignetes Lösungsmittel und durch Wahl des Katalysators kontrolliert werden. Elektronen-



ziehende Liganden am Rhodium wie Trifluoracetat begünstigen die Bildung des alkylierten Produkts **174**. In unpolaren Lösungsmitteln wird die Bildung von **174** vollständig unterdrückt, da sie über polare Zwischenstufen verläuft. Die Ergebnisse mit dem Pyrrol **172** sind denen der Reaktion von **165** mit Cyclopentadien sehr ähnlich^[166]. Mit großer Sicherheit wird **174** durch einen Angriff des Pyrrols auf die Vinylgruppe des aus **165** gebildeten Carbenoids über die Zwischenstufe **175** gebildet. **175** aromatisiert unter gleichzeitiger Bildung einer Rhodiumhydridspezies (1,5-H-Verschiebung). Diese wird reduktiv eliminiert und die Doppelbindung isomerisiert.

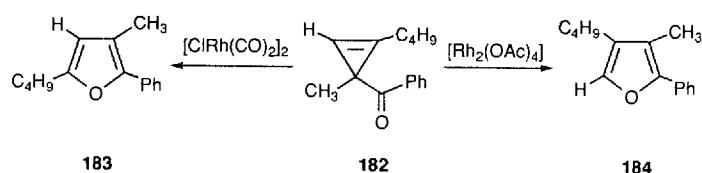


Ein weiteres Beispiel für Katalysator/Lösungsmittel-Einflüsse auf die Produktverteilung ist die [3 + 4]-Anellierung, die von Davies et al. im Rahmen eines Zugangs zum Tropanringgerüst beschrieben wurde^[170]. Bei der Rh^{II}-katalysierten Reaktion von Vinyldiazomethanen **176** mit dem Dien **177** entstanden je nach Wahl des Katalysators und des Lösungsmittels Fünf- oder Siebenringe (**180** bzw. **181**; Y, Z = CO₂Et, H; R = Alkyl). Dies wurde mit dem dipolaren Übergangszustand **178** erklärt, der durch eine nichtsynchrone Cyclopropanierung entsteht. Wird die Cyclopropanierung zu **179** nicht abgeschlossen, werden aus **178** weitere Produkte gebildet. Durch unpolare Lösungsmittel wird der dipolare Übergangszustand **178** destabilisiert und die Bildung des Fünfrings **180** vollständig unterdrückt. Unter diesen Bedingungen konnte das Produkt der normalen Cyclopropanierung/Cope-Umlagerung, **181**, in hoher Ausbeute gewonnen werden.

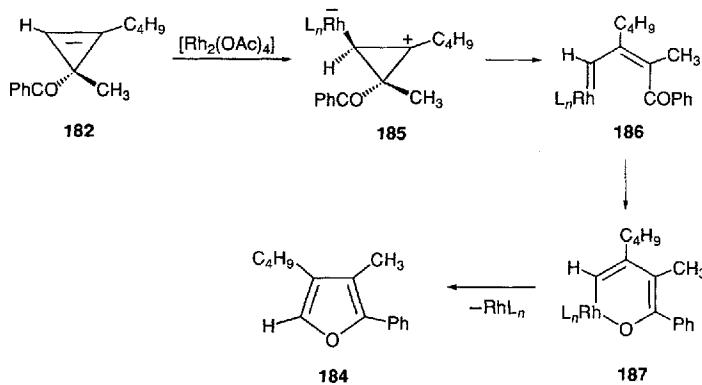


6.6. Einfluß der Oxidationsstufe des Metalls auf die Chemoselektivität

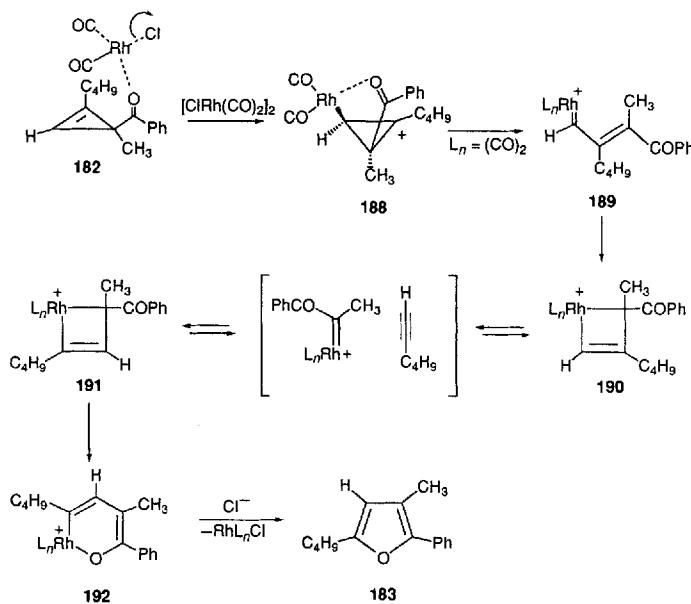
Die Wechselwirkung von Übergangsmetallkomplexen mit gespannten Carbocyclen war in den letzten Jahren von beträchtlichem Interesse^[171]. Diese Metallkomplexe katalysieren eine Reihe von Umlagerungen, deren Verlauf sowohl vom Substrat als auch vom Metallkomplex abhängt^[172]. Die Rhodium(II)-katalysierte Ringöffnung von Cyclopropenen ist dabei sowohl unter synthetischen als auch unter theoretischen Gesichtspunkten von besonderem Interesse^[173, 174]. Unsere Ergebnisse ergaben einen ungewöhnlichen Einfluß der Oxidationsstufe des Metalls auf die Regioselektivität der Ringöffnung von Cyclopropenen^[175]. So lieferte die [Rh₂(OAc)₄]-katalysierte Reaktion des unsymmetrisch substituierten Cyclopropens **182** das durch Spaltung der weniger substituierten σ -Bindung hervorgehende Furan **184**. Unter Rhodium(I)-Katalyse mit [ClRh(CO)₂]₂ wird hingegen die höher substituierte σ -Bindung gespalten und das regioisomere Furan **183** gebildet.



Mit dem Modell von Doyle, Müller et al.^[176] lassen sich leicht die Ergebnisse mit Rhodium(II) erklären: Durch einen elektrophilen Angriff des Rhodium(II)-Katalysators *trans* zur Carbonylgruppe wird das höher substituierte Cyclopropyl-Kation **185** gebildet. Die disrotatorische Ringöffnung von **185** führt zu dem Carbenkomplex **186**. Durch einen elektrocyclischen Ringschluß des Vinylcarbenoids zu **187** und eine anschließende reduktive Eliminierung entsteht das Furan **184**. Die Bildung des Regioisomeren **183** bei Rh^I-Katalyse lässt sich folgendermaßen erklären: [ClRh(CO)₂]₂ greift das weniger substituierte C-Atom der Cyclopropen- π -Bindung unter Bildung des tertiären Cyclopropyl-



Carbokationen **188** elektrophil an. Ringöffnung und ein sich rasch anschließender elektrocyclischer Ringschluß geben das Metallacyclobuten **190**. Das Gleichgewicht zwischen **190** und dem thermodynamisch stabileren 1,3-substituierten Isomer **191** stellt sich über eine Cycloreversion-Cycloaddition ein^[177, 178]. Die Wanderung des Rhodiumatoms vom Kohlenstoffatom zum Sauerstoffatom und eine nachfolgende reduktive Eliminierung führen zum Furan **183**. Die unterschiedliche Reaktivität der Katalysatoren kann durch die Tatsache erklärt werden, daß eine formale Erhöhung der Oxidationsstufe von Rh^I nach Rh^{III} bei der Umwandlung von **189** in **190** sehr viel einfacher möglich ist als die von Rh^{II} nach Rh^{IV}^[171].



7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ und verwandten Carboxylaten können Metallcarbene aus α -Diazocarbonylverbindungen gebildet werden. Mit diesen Metallcarbenen werden viele chemische Umsetzungen wie Cyclopropanierungen, Insertionen in C-H-Bindungen, Ylidbildungen und aromatische Cycloadditionen möglich. Dabei kann man durch Wahl der Carboxylat- und Carboxamidliganden der Rhodium(II)-Katalysatoren die Chemoselektivität dieser miteinander konkurrierenden Metallcarbenumsetzungen

steuern und so konkurrierende Reaktionsmöglichkeiten gleichsam ein- bzw. ausschalten. Zwar wird $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ am häufigsten verwendet, um die Durchführbarkeit einer bestimmten Metallcarbenreaktion zu bestimmen, doch liegt die Chemoselektivität dieses Katalysators zwischen der des Perfluorbutyrrat- und des Caprolactam-Rhodium(II)-Komplexes. Diese Reaktionen sind ladungs- und/oder HOMO/LUMO-kontrolliert; mit manchen Substraten spielt auch die Konformation eine entscheidende Rolle bei der Produktbildung.

Man wird in Zukunft Rhodium(II)-Komplexe mit anderen zweizähnigen und solche mit chiralen Liganden entwickeln. Die Untersuchung des katalytischen Verhaltens von Übergangsmetallkomplexen und deren Verwendung in der organischen Synthese stehen erst am Anfang. Daher ist unser Verständnis für den Einfluß der Liganden auf die Diastereo- und Chemoselektivität von Übergangsmetallkomplexen noch rudimentär. So wie bei allen neuen Forschungsgebieten zum Thema Katalyse wird auch die Untersuchung der Chemie der Übergangsmetallkomplexe in der näheren Zukunft von der Suche nach asymmetrischen Synthesen geprägt sein.

Wir sind unseren ausgezeichneten Mitarbeitern für ihren Einsatz und ihre umfangreichen Beiträge in Form von Ideen und Experimenten zu Dank verpflichtet. Ihre Namen finden sich in den Literaturzitaten. Ganz besonders danken wir den National Institutes of Health und der National Science Foundation für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit. Einige Ergebnisse konnten nur durch die Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen erzielt werden, im besonderen sind hier die von Professor Michael P. Doyle von der Trinity University und Professor Chris Moody von der Loughborough University zu erwähnen.

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [A 32]
Übersetzt von Dr. Irene Kersting, Bad Dürkheim

- [1] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919; *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 348.
- [2] G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 75.
- [3] J. Adams, D. M. Spero, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1765.
- [4] A. Padwa, K. E. Krumpe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5385.
- [5] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644.
- [6] W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1990.
- [7] Übersicht: D. S. Wulffman, G. Linstrumelle, C. F. Cooper in *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley-Interscience, New York, 1978, Kap. 18.
- [8] O. Silberrad, C. S. Roy, *J. Chem. Soc.* **1906**, *89*, 179.
- [9] G. V. Pazynina, E. A. Luk'yanets, I. G. Bolesov, *Zh. Org. Chim.* **1984**, *20*, 802.
- [10] A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2108; H. Werner, J. H. Richards, *ibid.* **1968**, *90*, 4976; B. Bogdanic, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1; C. Rüchardt, G. Schrauzer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1840.
- [11] A. K. Chakraborti, J. K. Ray, K. K. Kundu, S. Chakrabarty, D. Mukherjee, U. R. Ghatak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, *261*; A. K. Chakraborti, B. Saha, U. R. Ghatak, *Indian J. Chem. Sect. B* **1981**, *20*, 911.
- [12] D. S. Crumrine, H.-H. B. Yen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 297; D. S. Crumrine, T. J. Haberkamp, D. J. Suther, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2274.
- [13] A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petinot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 695.
- [14] M. P. Doyle, R. L. Dorow, W. H. Tamblyn, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4059; M. P. Doyle, J. G. Davidson, *ibid.* **1980**, *45*, 1538.
- [15] W. H. Tamblyn, S. R. Hoffmann, M. P. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, C64.
- [16] A. Nakamura, T. Koyama, S. Otsuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 593; A. J. Hubert, A. F. Noels, A. J. Anciaux, P. Teyssié, *Synthesis* **1976**, *600*; R. Paulissen, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1465.
- [17] H. J. Callot, F. Metz, C. Piechocki, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2365; H. J. Callot, E. Schaeffer, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 311; H. J. Callot, C. Piechocki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3489.

- [18] A. B. Smith III, R. K. Dieter, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2407.
- [19] S. D. Burke, P. A. Grieco, *Org. React. (NY)* **1979**, *26*, 361.
- [20] D. F. Taber, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 1045.
- [21] A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263.
- [22] M. P. Doyle, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, *110*, 305.
- [23] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655; H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239; R. Noyori, *Science* **1990**, *248*, 1194.
- [24] T. Aratani, Y. Yoneyoshi, T. Nagase, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 685; *ibid.* **1977**, 2599.
- [25] F. Hugo, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541; F. Hugo, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *ibid.* **1988**, *71*, 1553.
- [26] D. Müller, G. Umbrecht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232.
- [27] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726.
- [28] a) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *32*, 6005; b) R. E. Lowenthal, S. Masamune, *ibid.* **1991**, *32*, 7373.
- [29] a) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5328; b) ein weiteres Beispiel für eine Kupfer-induzierte chirale Aziridinierung: Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *ibid.* **1993**, *115*, 5326.
- [30] In einer Fußnote in Lit. [28b] wird eine Aziridinierung beschrieben, die hoch enantioselektiv und in hoher Ausbeute beim Einsatz eines chiralen Bisoxazolin-Kupferkomplexes als Katalysator abläuft. Siehe auch Lit. [9] in Lit. [29a].
- [31] D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6460.
- [32] E. J. Corey, N. Imai, H.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728; E. J. Corey, K. Ishihara, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6807.
- [33] A. Nakamura, A. Konishi, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3443; A. Nakamura, A. Konishi, R. Tsujitani, M. Kudo, S. Otsuka, *ibid.* **1978**, *100*, 3449; A. Nakamura, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 37.
- [34] M. P. Doyle, B. D. Brandes, A. P. Kazala, R. J. Pieters, M. B. Jarstfer, L. M. Watkins, C. T. Eagle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6613.
- [35] W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1135.
- [36] A. R. Danielski, T. Kowalczyk-Przewloka, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2411; *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2976.
- [37] S. A. Mathin, W. J. Lough, L. Chan, D. M. H. Abram, Z. Zhou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1038.
- [38] H. Brunner, H. Kluschanzoff, K. Wutz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1989**, *98*, 63.
- [39] S.-I. Hashimoto, N. Watanabe, T. Sato, M. Shiro, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5109; B. Kojic-Prodic, R. Marcec, B. Nigovic, Z. Raza, V. Sunjic, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1; M. P. Doyle, R. L. Dorow, W. E. Buhro, J. H. Griffin, W. H. Tamblin, M. L. Trudell, *Organometallics* **1984**, *3*, 44; S. Danishesky, J. Regan, R. Doehner, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5255; T. Hudlicky, F. J. Koszyk, T. M. Kutchan, J. P. Sheth, *ibid.* **1980**, *45*, 5020.
- [40] K. N. Mehrotra, G. S. Singh, *Indian J. Chem. Sect. B* **1982**, *21*, 672; S. Kulkowit, M. A. McKeyver, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 616; S. B. Singh, K. N. Mehrotra, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2475.
- [41] P. de March, M. Moreno-Mañas, I. Ripoll, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 521; T. Ibata, J. Toyoda, *Chem. Lett.* **1983**, 1453.
- [42] E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler, W. Sturm, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 514; Z. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 299; W. von E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 3943.
- [43] T. Nakata, A. Tahara, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1515; F. Greuter, J. Kalvoda, O. Jeger, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 349.
- [44] W. Kreiser, P. Below, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 203; K. Saigo, H. Kurihara, H. Miura, A. Hongu, N. Kubota, H. Nohira, M. Hasegawa, *Synth. Commun.* **1984**, *14*, 787.
- [45] O. M. Nedev, I. E. Dolgii, Y. V. Tomilov, V. G. Bordakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1984**, 119; D. S. Wulfman, B. G. McGibboney, E. K. Steffen, N. V. Thinh, R. S. McDaniel, Jr., B. W. Peace, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1257; D. S. Wulfman, B. W. Peace, E. K. Steffen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1360; E. Müller, H. Kessler, B. Zech, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1966**, *7*, 128.
- [46] R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300.
- [47] W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1141.
- [48] H. O. House, C. J. Blankley, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 47; R. K. Armstrong, *ibid.* **1966**, *31*, 618; I. A. D'yakonov, O. V. Guseva, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1952**, *22*, 1355.
- [49] G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 650, 1.
- [50] R. G. Salomon, M. F. Salomon, T. R. Heyne, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 756; R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1889.
- [51] M. C. Pirrung, J. A. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6060.
- [52] J. S. Clark, S. A. Krowiak, L. J. Street, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4385.
- [53] Z. A. Starikova, E. A. Shugman, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* **1969**, *10*, 290.
- [54] R. C. E. Belford, D. E. Fenton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2208.
- [55] T. Kogane, M. Ishii, K. Harada, R. Hirota, M. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1005; D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 938; J. Pradilla-Sorzano, J. P. Fackler, *ibid.* **1973**, *12*, 1174.
- [56] R. L. Belford, A. E. Martell, M. Calvin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 11, zit. Lit.
- [57] D. P. Graddon, S. Rochani, H. Way, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 87; T. M. Shepherd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 813.
- [58] B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3000; *ibid.* **1979**, *44*, 4410.
- [59] M. E. Alonso, G. M. C. Garcia, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 988.
- [60] M. E. Alonso, A. Morales, A. W. Chitty, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3747; M. E. Alonso, A. W. Chitty, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4181.
- [61] A. Padwa, D. J. Austin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [62] C. Glidewell, D. Lloyd, S. Metcalfe, *Synthesis* **1988**, *319*; J. N. C. Hood, D. Lloyd, W. A. MacDonald, T. M. Shepherd, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3355.
- [63] R. Paulissen, E. Reimlinger, E. Hayez, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2233; *ibid.* **1974**, 607.
- [64] N. Petinoin, A. F. Noels, A. J. Anciaux, A. J. Hubert, P. Teyssié in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3 (Hrsg.: M. Tsutsui), Plenum, New York, **1979**, S. 421.
- [65] A. J. Hubert, A. F. Noels, A. J. Anciaux, P. Teyssié, *Synthesis* **1976**, 600.
- [66] S. Bien, A. Gillon, S. Kohen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 489.
- [67] A. Gillon, D. Ovadiva, M. Kapon, S. Bien, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1477.
- [68] T. R. Felthouse, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 73.
- [69] E. B. Boyar, S. D. Robinson, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109.
- [70] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Clarendon, Oxford, **1982**, Kap. 7; M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 1.
- [71] B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, **1974**; A. D. Birch, D. H. Williamson, *Org. React.* **1976**, *24*, 1.
- [72] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134.
- [73] K. E. Koenig, *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, Kap. 3; W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- [74] D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255.
- [75] I. I. Chernyaev, E. V. Shenderetskaya, A. A. Karyagina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1960**, *5*, 559.
- [76] M. A. Porai-Koshits, A. S. Antsyshkina, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1962**, *146*, 902.
- [77] D. M. Collins, F. A. Cotton, L. D. Gage, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1712.
- [78] F. A. Cotton, L. D. Gage, *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 441.
- [79] F. A. Cotton, Z. C. Mester, T. R. Webb, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2768.
- [80] M. H. Chisholm, H. T. Chiu, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1984**, *3*, 759.
- [81] F. A. Cotton, G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2004.
- [82] M. J. Bennett, K. G. Caulton, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1.
- [83] F. A. Cotton, A. R. Chakravarty, D. A. Tocher, T. A. Stephenson, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 115.
- [84] T. Yamaguchi, Y. Sasaki, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4038.
- [85] V. M. Rao, H. Manohar, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, L213.
- [86] C. D. Garner, R. G. Senior, T. J. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3526.
- [87] M. P. Doyle, R. L. Dorow, W. H. Tamblin, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4059.
- [88] G. G. Christoph, Y. B. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1422.
- [89] J. L. Bear, J. Kitchens, M. R. Willcott, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3479.
- [90] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1664.
- [91] G. G. Christoph, M. Tolbert, *Am. Crystallogr. Assoc. Ser. 2* **1980**, *7*, 39.
- [92] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 323.
- [93] G. G. Christoph, J. Halpern, G. P. Khare, Y. B. Koh, C. Romanowski, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3029.
- [94] F. A. Cotton, J. L. Thompson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 2235.
- [95] Y.-B. Koh, G. G. Christoph, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1122.
- [96] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 42.
- [97] G. G. Christoph, Y.-B. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1422.
- [98] M. Moszner, T. Glowik, J. Ziolkowski, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1413.
- [99] G. Faraglia, R. Graziani, L. Volponi, U. Casellato, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *148*, 159.
- [100] L. M. Dikareva, G. G. Sadikov, I. B. Baranovskii, M. A. Porai-Koshits, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1980**, *25*, 1725.
- [101] L. M. Dikareva, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1966**, *21*, 140.
- [102] R. J. H. Clark, A. J. Hemptleman, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, C. D. Flint, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1775.
- [103] G. A. Rempel, P. Legzdins, H. Smith, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 90; P. Legzdins, R. W. Mitchell, G. L. Rempel, J. D. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3322.
- [104] J. Kitchens, J. L. Bear, *Thermochim. Acta* **1970**, *1*, 537; G. Winkhaus, P. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *350*, 51.
- [105] F. A. Cotton, J. L. Thompson, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *81*, 193.
- [106] P. A. Agaskar, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1214.
- [107] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, S. Han, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2408.

- [108] B. E. Bursten, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3042; J. G. Norman, Jr., G. E. Renzoni, D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5256; J. G. Norman, Jr., H. J. Kolari, *ibid.* **1978**, *100*, 791.
- [109] G. Binek, W. Tuszynski, G. Gliemann, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1095; D. S. Martin, Jr., T. R. Webb, G. A. Robbins, F. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 475.
- [110] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2667.
- [111] I. K. Kireeva, G. Ya. Mazo, R. N. Shchelokov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1979**, *24*, 220; L. M. Dikareva, M. A. Porai-Koshits, G. G. Sadikov, I. B. Baranovskii, M. A. Golubnichaya, R. N. Shchelokov, *ibid.* **1977**, *22*, 1093.
- [112] L. M. Dikareva, M. A. Porai-Koshits, G. G. Sadikov, I. B. Baranovskii, M. A. Golubnichaya, R. N. Shchelokov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1978**, *23*, 578.
- [113] E. C. Morrison, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *156*, 99.
- [114] F. A. Cotton, K.-B. Shiu, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 14.
- [115] G. G. Christoph, M. Tolbert, *7th Meeting of the American Crystallographic Association, Abstracts*, Eufaula, AL, **1980**, S. 6.
- [116] Y.-B. Koh, G. G. Christoph, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2590.
- [117] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2347.
- [118] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 431.
- [119] C. J. Simmons, A. Clearfield, Y. Sun, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *121*, L3.
- [120] F. A. Cotton, R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2986; F. A. Cotton, R. Francis, W. D. Horrocks, Jr., *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1534.
- [121] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley Interscience, New York, **1988**, Kap. 19, S. 913.
- [122] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 584.
- [123] T. P. Zhu, M. Q. Ahsan, T. Malinski, K. M. Kadish, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2.
- [124] M. P. Doyle, B. D. Brandes, A. P. Kazala, R. J. Pieters, M. B. Jarstfer, L. M. Watkins, C. T. Eagle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6613.
- [125] M. P. Doyle, R. J. Pieters, S. F. Martin, R. E. Austin, C. J. Oalmann, P. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1423.
- [126] M. Y. Chavan, X. Q. Lin, M. Q. Ahsan, I. Bernal, J. L. Bear, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1281.
- [127] A. M. Dennis, J. D. Korp, I. Bernal, R. A. Howard, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1522.
- [128] P. Piraino, G. Bruno, S. L. Schiavo, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2205.
- [129] R. S. Lifsey, M. Y. Chavan, L. K. Chau, M. Q. Ahsan, K. M. Kadish, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 822.
- [130] S. I. Ginzburg, N. N. Chalisova, O. N. Eustaf'eva, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1966**, *11*, 404.
- [131] I. B. Baranovskii, N. N. Chalisova, G. Y. Mazo, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1979**, *24*, 1893.
- [132] L. M. Dikareva, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, I. B. Baranovskii, S. S. Abdullaev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1980**, *25*, 488.
- [133] N. McCarthy, M. A. McKervey, T. Ye, M. McCann, E. Murphy, M. P. Doyle, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5983.
- [134] M. C. Pirrung, J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5987.
- [135] K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8247.
- [136] H. Endres, N. Gottstein, H. J. Keller, R. Martin, W. Rodemer, W. Steiger, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 827; M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, C15.
- [137] M. P. Doyle, S. N. Mahapatro, A. C. Caughey, M. S. Chinn, M. R. Colsman, N. K. Harn, A. E. Redwine, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3070.
- [138] M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **1984**, *3*, 53; M. P. Doyle, J. H. Griffin, J. Conceiçao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 328.
- [139] Einer der Gutachter wies darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen den Gruppen R und Z in den π -Komplexen **72** und **75** gemäß dem Curtin-Hammett-Prinzip bedeutslos für die Stereoselektivität sei. Für eine weitere Erörterung siehe M. Brookhart, W. B. Studahaker, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 411.
- [140] D. F. Taber, E. H. Petty, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4808; D. F. Taber, J. C. Amedio, Jr., R. G. Sherill, *ibid.* **1986**, *51*, 3382; D. F. Taber, R. E. Ruckle, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3059; D. F. Taber, J. C. Amedio, Jr., K. Raman, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2984; D. F. Taber, M. J. Hennessy, R. S. Hoerrner, K. Raman, R. E. Ruckle, Jr., J. S. Schuchardt, *Catalysis of Organic Reactions* (Hrsg.: D. W. Blackburn), Dekker, New York, **1988**, Kap. 4, S. 43; D. F. Taber, R. E. Ruckle, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7686.
- [141] M. P. Doyle, L. J. Westrum, N. E. Wolthuis, M. M. See, W. P. Boone, V. Bagheri, M. M. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 958.
- [142] D. E. Cane, P. J. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5295.
- [143] S.-I. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2709.
- [144] 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.
- [145] M. P. Doyle, J. Tauton, H. Q. Pho, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5397.
- [146] M. P. Doyle, V. Bagheri, M. M. Pearson, J. D. Edwards, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7001.
- [147] S.-I. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *1508*.
- [148] D. F. Taber, M. J. Hennessy, J. P. Louey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 436.
- [149] M. P. Doyle, M. S. Shanklin, S. M. Oon, H. Q. Pho, F. R. Van der Heide, W. R. Veal, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3384; M. P. Doyle, J. Tauton, H. Q. Pho, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5397; M. P. Doyle, R. J. Pieters, J. Tauton, H. Q. Pho, A. Padwa, D. L. Hertzog, L. Precedo, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 820.
- [150] M. Matsumoto, N. Watanabe, H. Kobayashi, *Heterocycles* **1987**, *26*, 1479.
- [151] R. J. Sundberg, E. W. Baxter, W. J. Pitts, R. Ahmed-Schofield, T. Nishiguchi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5097.
- [152] A. Padwa, D. J. Austin, S. F. Hornbuckle, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1874; A. Padwa, D. J. Austin, A. T. Price, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, W. R. Winchester, A. Tran, *ibid.* **1993**, *115*, 8669.
- [153] C. G. Cox, C. J. Moody, D. J. Austin, A. Padwa, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5109.
- [154] A. Padwa, D. J. Austin, S. F. Hornbuckle, A. T. Price, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6427.
- [155] R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley Interscience, New York, **1984**.
- [156] M. P. Doyle, M. R. Colsman, M. S. Chinn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3684.
- [157] L. B. Baranovskii, S. S. Abdullaev, R. N. Shchelokov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1979**, *24*, 1753.
- [158] M. C. Pirrung, J. Zhang, A. T. McPhail, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6269.
- [159] D. F. Harvey, M. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7806; D. F. Harvey, K. P. Lund, *ibid.* **1991**, *113*, 5066.
- [160] T. R. Hoye, C. J. Dinsmore, D. S. Johnson, P. F. Korkowski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4518; T. R. Hoye, C. J. Dinsmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4343; *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 169.
- [161] A. Padwa, K. E. Krumpe, J. M. Kassir, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4940.
- [162] B. K. R. Shankar, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2277.
- [163] N. Ikota, N. Takamura, S. D. Young, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4163.
- [164] M. P. Doyle, K. G. High, S. M. Oon, A. K. Osborn, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3049.
- [165] T. R. Hoye, C. J. Dinsmore, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3755.
- [166] A. Padwa, D. J. Austin, S. L. Xu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1330.
- [167] H. M. L. Davies, M. J. McAfee, C. E. M. Oldenburg, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 930; H. M. L. Davies, W. B. Young, H. D. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4653; H. M. L. Davies, H. D. Smith, O. Korkor, *ibid.* **1987**, *28*, 1853; H. M. L. Davies, D. M. Clark, D. B. Alligood, G. R. Eiband, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4265; H. M. L. Davies, D. M. Clark, T. K. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5659.
- [168] H. M. L. Davies, E. Saikali, T. J. Clark, E. H. Chee, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6299.
- [169] H. M. L. Davies, E. Saikali, W. B. Young, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5696.
- [170] H. M. L. Davies, T. J. Clark, G. Kimmer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6440.
- [171] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**.
- [172] *Tetrahedron Symposia in Print* (Hrsg.: M. F. Semmelhack), **1985**, *42*, 5741.
- [173] K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 461.
- [174] M. L. Deem, *Synthesis* **1982**, *701*; *ibid.* **1972**, *675*.
- [175] A. Padwa, J. M. Kassir, S. L. Xu, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6971.
- [176] P. Müller, N. Pautex, M. P. Doyle, V. Bagheri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1233.
- [177] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6149.
- [178] S. K. Cho, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2631.