

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})\text{PPh}_3]^+$ und analoge ungesättigte chirale Komplexe (siehe Elementsymbole an den Fingerspitzen) können mit prochiralen Alkenen, Aldehyden und Ketonen zwei diastereomere Addukte bilden, deren Verhältnis ein Maß für die chirale Erkennung - symbolisiert durch die Hände - zwischen den Reaktionspartnern ist. Der obengenannte Re-Komplex ist über den Händen als

Kalottenmodell gezeigt (Re silbergrau, P gelb, N blau, O violett, Ph, Cp dunkelgrau); die Selektivität der Komplexbildung von Alkenen lässt sich analysieren (und vorhersagen), wenn man die Größe der Alkensubstituenten a-d betrachtet und mit den sterischen Verhältnissen der chiralen Komplexe korreliert, die sich als dreidimensionale „Histogramme“ (unten) darstellen lassen.

Chirale Erkennung in π -Komplexen von Alkenen, Aldehyden und Ketonen mit Übergangsmetall-Lewis-Säuren; Entwicklung eines allgemeinen Modells für enantiofaciale Komplexierungsselektivitäten

J. A. Gladysz* und Brian J. Boone

Prochirale Alkene, Aldehyde und Ketone sind die am häufigsten verwendeten Ausgangsmaterialien für die enantioselektive organische Synthese. Viele Methoden bedienen sich chiraler Verbindungen, z.B. Lewis-Säuren, die mit den Alkenen, Aldehyden und Ketonen zwei diastereomere Addukte bilden können, deren Verhältnis ein Maß für die „chirale Erkennung“ ist. Die diastereomeren π -Komplexe unterscheiden sich darin, welche der beiden enantiotopen Seiten der C=C- oder O=C-Gruppen an die Lewis-Säure gebunden ist. Hier wird erstmals eine umfassende Analyse

solcher Gleichgewichte und verwandter Komplexierungsphänomene chiraler Übergangsmetall-Lewis-Säuren vorgenommen. Die Auswertung einer Fülle an Daten, die im Laboratorium der Autoren mit dem pyramidalen Rheniumkomplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ erarbeitet wurden, ergab besonders klare Einblicke. Literaturdaten für andere Komplexe wurden ebenfalls zusammenfassend berücksichtigt. Basierend auf den relativen sterischen Eigenschaften von vier Quadranten wird ein allgemeines Modell für die chirale Erkennung präsentiert. Dies ermöglicht es,

Komplexierungsselektivitäten für verschiedene Ligandenklassen individuell und rational zu optimieren. Auch elektronische Effekte werden herausgearbeitet und mit spezifischen Struktureigenschaften korreliert. Ferner werden Beziehungen zwischen Komplexierungs-gleichgewichten, Reaktivitäten und Produktkonfigurationen diskutiert.

Stichworte: Alkenkomplexe · Carbonylkomplexe · Chirale Erkennung · stereoselektive Synthesen · Übergangsmetall-Lewis-Säuren

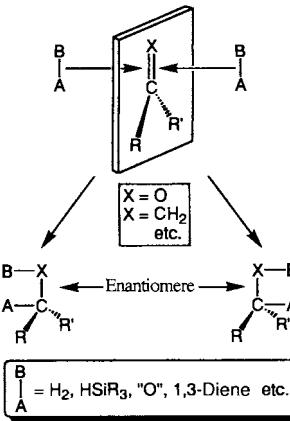
1. Einleitung

Die Entwicklung neuer Methoden zur enantioselektiven Synthese chiraler organischer Verbindungen aus achiralen Vorfätern schreitet mit einer geradezu hypertrophen Dynamik voran.^[1] Unter den zahlreichen Typen prochiraler Ausgangsverbindungen erfreuen sich Alkene, Aldehyde und Ketone dabei der häufigsten Anwendung. Wie in Schema 1 dargestellt, können diese Verbindungen über 1,2-Additionen zu chiralen, aber normalerweise racemischen Produkten umgesetzt werden. Für viele dieser Additionen konnten bereits enantioselektive Versionen ausgearbeitet werden, und die Suche nach weiteren Methoden ist intensiv im Gange. Trotz der beträchtlichen mechanistischen Vielfalt zeigen viele dieser Reaktionen eine Reihe gemeinsamer Merkmale.

So sind beispielsweise bei vielen Methoden chirale Komplexierungsreagentien, z.B. Lewis-Säuren,^[2] involviert, die zwei diastereomere Addukte liefern können. Die Umwandlung dieser

Addukte in die Produkte kann dann wiederum jeweils über zwei (oder mehrere) diastereomorphe Übergangszustände verlaufen. Häufig aktiviert die Lewis-Säure das Substrat für den Angriff eines externen Reagens, der zur Festlegung einer bestimmten Konfiguration eines Produkt-Stereozentrums führt. Die Richtung (dominierende Konfiguration) und das Ausmaß der „Enantioselektion“ wird durch Unterschiede von Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt. Dabei wird das bekannte Curtin-Hammett-Prinzip oder die Winstein-Holness-Regel befolgt.^[3] Im zweiten Fall kann es einen direkten Zusammenhang zwischen Komplexierungs- und Produktselektivitäten geben.

Ungeachtet des genauen Ursprungs der Enantioselektion muß „chirale Erkennung“ in irgendeiner Form eine Rolle spielen. Den Begriff *chirale Erkennung* definieren wir als die selekti-



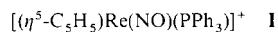
Schema 1. Enantioselektive Synthesen ausgehend von achiralen Alkenen, Aldehyden und Ketonen.

[*] Prof. Dr. J. A. Gladysz, B. J. Boone
Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)
Telefax: Int. +801/585-7807
E-mail: gladysz@rhenium.chem.utah.edu

ve Bildung eines von zwei möglichen diastereomeren Addukten (Komplexen) aus zwei chiralen oder prochiralen Spezies.^[4] Natürlich muß man zwischen kinetischen und thermodynamischen Selektivitäten unterscheiden. Falls nicht anders angegeben, sind hier jeweils die thermodynamischen gemeint. Auch konkurrierende Übergangszustände lassen sich häufig leicht unter dem Gesichtspunkt der chiralen Erkennung analysieren.

Dieser Übersichtsartikel liefert eine detaillierte und umfassende Analyse der chiralen Erkennung bei der Bildung von $\eta^2\text{-}\pi$ -Komplexen prochiraler Alkene, Aldehyde und Ketone mit chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säuren. Überraschenderweise wurde dieses Thema bisher nur sehr bruchstückhaft behandelt. Im übrigen sei betont, daß derartige Phänomene auch bei solchen Reaktionen eine Schlüsselrolle spielen können, die nicht zu chiralen oder nicht-racemischen Produkten führen. Beispielsweise hängt bei der Polymerisation von Propen in Gegenwart chiraler Metallocen-Katalysatoren die Taktizität des Polypropylens davon ab, welche der beiden enantiotopen Seiten der Propen-C=C-Bindung in die Metall-Kohlenstoff-Bindung der wachsenden Polymerkette inseriert.^[5]

In diesem Übersichtsartikel werden zunächst allgemeine Eigenschaften von Übergangsmetall-Lewis-Säuren sowie von Alken-, Aldehyd- und Keton- π -Komplexen diskutiert. Dann wird eine detaillierte Analyse von Addukten der chiralen Rhenium-



Lewis-Säure **I** vorgenommen. Die vielen Daten, die hierzu im Verlauf der letzten zehn Jahre im Laboratorium der Autoren zusammengetragen wurden, eröffnen eine Vielzahl neuer Einsichten. Anschließend wird eine allgemeines Modell für die chirale Erkennung bei π -Komplexen vorgestellt. Dieses basiert auf den relativen sterischen Eigenschaften von vier Quadranten und ermöglicht eine individuelle und rationale Analyse und Optimierung von Komplexierungsselektivitäten für verschiedene Ligandenklassen. Im vierten Teil des Artikels werden π -Komplexe

anderer chiraler Übergangsmetall-Lewis-Säuren zusammenfassend abgehandelt. Abschließend werden dann noch Zusammenhänge zwischen Komplexierungsgleichgewichten, Reaktivitäten und Produktkonfigurationen aufgezeigt und diskutiert.

2. Übergangsmetall-Lewis-Säuren

Übergangsmetall-Lewis-Säuren sind weitverbreitet und lassen sich in verschiedene Klassen unterteilen. Am häufigsten treten wahrscheinlich 16-Elektronen-Komplexe auf. Einige dieser Komplexe sind isolierbar, andere lassen sich leicht aus koordinativ gesättigten 18-Elektronen-Vorläufern durch Dissoziation schwach gebundener Liganden gewinnen. Es gibt klar erkennbare Parallelen zu 6-Elektronen-Spezies wie trivalenten Bor-Lewis-Säuren oder Carbokationen. Im Gegensatz zu den Bor-Lewis-Säuren können Übergangsmetall-Lewis-Säuren jedoch auch mit anderen Elektronenzahlen erzeugt oder isoliert werden.

Eine Übergangsmetall-Lewis-Säure muß nicht notwendigerweise als eigenständige Verbindung auftreten. Beispielsweise kann ein Metallkomplexfragment über rein assoziative Mechanismen von Lewis-Base zu Lewis-Base wandern. Dennoch können auch in diesen Fällen organische Substrate aktiviert und relative Komplexierungsstärken quantifiziert werden, genau wie bei Lewis-Säuren, die in freier Form existieren können.

Chirale Übergangsmetall-Lewis-Säuren lassen sich in zwei Klassen einteilen: 1) die Bindungsstellen für Lewis-Basen sind Stereozentren^[6] (man spricht oft von metallzentrierter Chiralität); 2) die Stereozentren sind in den Liganden, z.B. in Komplexen mit chiralen Phosphan-Liganden. Für die erste Klasse gibt es kein Pendant bei den üblichen Hauptgruppen-Lewis-Säuren. Beispielsweise sind BF_3 und AlCl_3 trigonal-planar und können nur mit chiralen Substituenten chiral werden.

Als besonders charakteristisches Merkmal der Übergangsmetall-Lewis-Säuren sei hervorgehoben, daß, außer im Falle von

John A. Gladysz stammt aus Kalamazoo im US-Bundesstaat Michigan. Er erhielt seinen B. S. an der University of Michigan (1971) und seinen Doktortitel an der Stanford University bei E. E. van Tamelen (1974). Anschließend ging er als Assistant Professor an die University of California, Los Angeles. Seit 1982 ist er an der University of Utah, wo er heute Professor für Chemie ist. Er war ein Fellow der Alfred P. Sloan Foundation (1980–1984) und erhielt ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar Grant (1980–1985). Ihm wurde der Arthur C. Cope Scholar Award (1988), der Distinguished Research Award der University of Utah (1992), der ACS Award in Organometallic Chemistry (1994) und ein Senior Scientist Award der Alexander-von-Humboldt Stiftung (1995). Seit 1984 ist er Associate Editor von Chemical Reviews. Er ist Autor von über 225 Publikationen und beschäftigte sich mit einem breiten Spektrum von Synthese- und Mechanismusproblemen in der Metallorganischen Chemie.



J. A. Gladysz



B. J. Boone

Brian J. Boone wurde 1968 in Botwood, Neufundland, Kanada, geboren. Er erhielt seinen B. S. an der Memorial University of Newfoundland (1990) und gleich zweimal den National Science and Engineering Council Award for Undergraduate Studies. Er arbeitet zur Zeit als Doktorand an der Universität von Utah, wo er mit einem Henry Eyring Research Fellowship ausgezeichnet wurde.

d^0 -Spezies wie Ti^{IV} oder Ta^V , stets besetzte d-Orbitale verfügbar sind. Diese sind üblicherweise die energetisch höchsten Orbitale und in der Lage, mit den Acceptor-Orbitalen der Lewis-Basen eine Rückbindung einzugehen. Die meisten Übergangsmetall-Lewis-Säuren sollten daher eigentlich als Amphotere angesehen werden. Folglich sind die relativen Bindungsaffinitäten verschiedener Lewis-Basen für Übergangsmetall-Lewis-Säuren deutlich anders als für die archetypischen Lewis-Säuren wie H^+ , Li^+ oder BF_3 .^[7] Bei diesen sind entweder gar keine Donororbitale vorhanden, oder sie liegen energetisch sehr tief.

Es sollte ferner beachtet werden, daß die Rückbindung einen großen Einfluß auf die Ligandenkonformation haben kann. Die entsprechenden Wechselwirkungen sind fast immer π -symmetrisch, was eine rein elektronische Komponente zur Barriere der Rotation um die Metall-Liganden-Achse zur Folge hat. Zur Veranschaulichung könnte man das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell für die Bindung in Alkenkomplexen heranziehen. Weiterhin verschwinden in einer asymmetrischen Umgebung alle Degenerierungen von d-Orbitalen. In diesem Übersichtsartikel wird daher für alle auftretenden Typen von π -Orbitalen generell vorausgesetzt, daß stets nur eine einzige Konformation existiert, in der die Elektronenenergie minimal ist (abgeleitet vom höchsten besetzten d-Orbital). Die Rückbindung hat noch andersartige strukturelle Konsequenzen, von denen einige im Verlauf dieses Beitrags diskutiert werden.

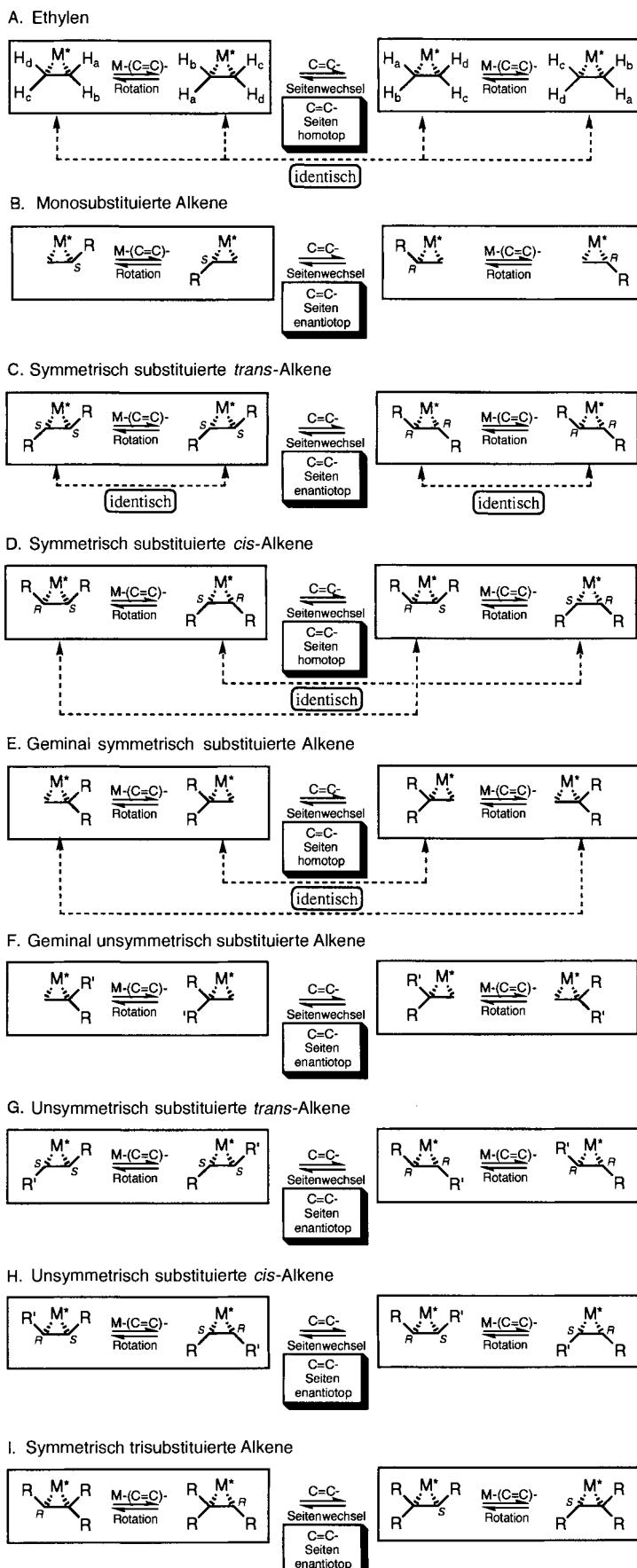
Schließlich erlauben die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetall-Lewis-Säuren auch die Bindung und/oder Aktivierung vieler kleiner Moleküle, z.B. H_2 oder CO. Somit gelingen Reaktionen (Hydrierung, Hydroformylierung usw.), die mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren nicht möglich wären.

3. Klassifizierung der π -Komplexe von Alkenen, Aldehyden und Ketonen

3.1. Alkenkomplexe

Die prinzipiellen Komplexierungsmöglichkeiten zwischen einer chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säure mit fixierter absoluter Konfiguration und einfachen achiralen Alkenen (mit allen möglichen Substitutionsmustern) sind in Schema 2 zusammengestellt. Dabei treten sowohl Konfigurations- als auch Konformations-Diastereomere auf, wie es aus der nachfolgenden genaueren Analyse hervorgeht. Um die strukturellen und konzeptionellen Ähnlichkeiten mit Cyclopropanderivaten zu veranschaulichen, werden die Metallacyclopropan-Resonanzformen verwendet. Da dabei viele lehrreiche Verwandtschaften zutage treten, wird jede Klasse von Alkenliganden einzeln diskutiert.

A) Ethylen: Ethylen ist nicht prochiral.^[8] Die beiden π -Seiten der $C=C$ -Bindung sind homotop (identisch), und die $C=C$ -Enden tragen identische Substituenten. Folglich kann bei der Adduktbildung mit einer chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säure nur ein einziges Isomer auftreten. Dennoch sind die vier vinylischen Protonen und die beiden $C=C$ -Kohlenstoffatome im Addukt nicht mehr identisch. Daher können (im Falle langsamem Austauschs) vier 1H -NMR- ($=CH$) und zwei ^{13}C -NMR-Signale ($=CH_2$) beobachtet werden. Dies macht Ethylen zu einem nützlichen Testliganden zur Charakterisierung dynami-



Schema 2. Klassifizierung von Komplexen aus chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säuren und achiralen Alkenen [8].

scher Eigenschaften, wie weiter unten noch gezeigt werden wird.

B) Monosubstituierte Alkene: Derartige Alkene sind prochiral, die beiden C=C-Seiten sind enantiotop,^[8] und die C=C-Enden sind unterschiedlich substituiert. Daher sind vier isomere Komplexe möglich. Zwei *Konfigurations-Diastereomere* unterscheiden sich darin, welche der enantiotopen Seiten der C=C-Bindung an das Metallzentrum bindet, und können durch einen „Seitenwechsel“ (face-flip) ineinander übergehen.^[9] Die =CHR-Kohlenstoffatome sind Stereozentren, deren Konfiguration nach der R/S-Konvention festgelegt werden kann, ganz analog zu dreigliedrigen organischen Ringverbindungen.^[10, 11] Für jedes Konfigurations-Diastereomer können zwei *Konformations-Diastereomere* (oder M-(C=C)-Rotamere) auftreten. Diese unterscheiden sich durch eine 180°-Rotation (in der Olefinebene) und lassen sich durch Kürzel wie sc/ac oder sp/ap charakterisieren.^[12]

C) Symmetrisch substituierte *trans*-Alkene: Diese Alkene sind prochiral, die C=C-Seiten sind enantiotop, und daher gibt es zwei mögliche Konfigurations-Diastereomere, wie bei den monosubstituierten Alkenen. In diesem Fall tragen die C=C-Enden jedoch identische Substituenten, die durch eine 180°-Rotation um die M-(C=C)-Achse ineinander überführt werden. Folglich gibt es für jedes Diastereomer nur ein einziges M-(C=C)-Rotamer. Von großer Bedeutung ist, daß die *trans*-Alkenliganden zwei =CHR-Stereozentren haben, deren relative Konfiguration festgelegt ist (die Inversion an nur einem Ende würde zu einem *cis*-Alkenliganden führen). Bei den *cis*-Alkenliganden ist die Situation entsprechend umgekehrt.

D) Symmetrisch substituierte *cis*-Alkene: Derartige Alkene sind nicht prochiral, die beiden C=C-Seiten sind homotop (identisch), und die C=C-Enden tragen die gleichen Substituenten. Dennoch sind zwei isomere Komplexe möglich. Diese können entweder als Konfigurations-Diastereomere angesehen werden, die durch einen C=C-Seitenwechsel ineinander übergehen, oder als Konformations-Diastereomere, die durch eine 180°-Rotation um die M-(C=C)-Achse ineinander überführt werden. Ungeachtet dessen können solche Isomere zu enantiomeren organischen Produkten führen. Man betrachte beispielsweise die 1,2-Addition einer achiralen A-B-Spezies von der dem Metall abgewandten Richtung und zwar in einer regiospezifischen Weise (z.B. A immer an C=C und B immer an C=C). In diesem Fall würden beiden Isomere zu verschiedenen Produktenantiomeren führen, und es wären nicht-racemische Gemische zu erwarten.

E) Geminal symmetrisch substituierte Alkene: Derartige Alkene sind nicht prochiral. Obwohl die beiden C=C-Seiten homotop (identisch) sind, tragen die C=C-Enden unterschiedliche Substituenten. Daher sind zwei M-(C=C)-Rotamere möglich. In diesem Fall können jedoch, genau wie beim Ethylen, aus der 1,2-Addition einer achiralen Spezies keine chiralen organischen Verbindungen entstehen.

F) Geminal unsymmetrisch substituierte Alkene: Diese Alkene sind prochiral, die C=C-Seiten sind enantiotop, und die beiden C=C-Enden tragen unterschiedliche Substituenten. Somit sind, analog zu den monosubstituierten Alkenen, sowohl Konfigurations-Diastereomere als auch M-(C=C)-Rotamere möglich.

G) Unsymmetrisch substituierte *trans*-Alkene: Derartige Alkene sind prochiral und führen zu Isomeren, die zu den unter

F) beschriebenen analog sind, jedoch zwei =CHR-Stereozentren enthalten.

H) Unsymmetrisch substituierte *cis*-Alkene: Diese Alkene sind prochiral und führen zu Isomeren wie unter G) beschrieben.

I) Trisubstituierte Alkene: Alle trisubstituierten Alkene sind unabhängig vom Substitutionsmuster prochiral. Wenn die drei Substituenten identisch sind (Schema 2I), entsprechen die Isomeren den unter B) beschriebenen. Andernfalls (außer wenn die geminalen Substituenten identisch sind) treten zwei =C-Stereozentren auf, wie in den Fällen G) und H).

J) Tetrasubstituierte Alkene: Die obigen Beispiele können auf tetrasubstituierte Alkene übertragen werden: Wenn alle vier Substituenten identisch sind, siehe A); bei drei identischen Substituenten, siehe B); wenn zwei Paare *trans*-, *cis*- oder geminaler Substituenten identisch sind, siehe C) D) bzw. E); und wenn ein Paar geminaler *trans*- oder *cis*-Substituenten identisch ist, siehe F) G) und H). Tetrasubstituierte Alkene mit vier verschiedenen Substituenten entsprechen den trisubstituierten Alkenen mit drei verschiedenen Substituenten.

3.2. Aldehyd- und Ketonkomplexe

Die vorangegangene systematische Analyse kann leicht auf π-Komplexe von achiralen Aldehyden und Ketonen angewendet werden. Formaldehyd und symmetrisch substituierte Ketone führen zu Isomeren entsprechend den symmetrisch substituierten geminalen Alkenen E). Andere Aldehyde liefern Isomere analog zu den monosubstituierten Alkenen B) und unsymmetrische Ketone entsprechen den geminal unsymmetrisch disubstituierten Alkenen F).

3.3. Verwandte Klassen von Komplexen

Einige Ausweitungen von Schema 2 verdienen eine besondere Erwähnung:

1) Bei der Reaktion zwischen *achiralen* Übergangsmetall-Lewis-Säuren und prochiralen Alkenen (B, C, F-I), Aldehyden und Ketonen werden Kohlenstoff-Stereozentren erzeugt, d.h. es kommt zur Bildung *chiraler* Komplexe. Die Enantiomere entstehen normalerweise zu gleichen Teilen. Falls auch die achirale Übergangsmetall-Lewis-Säure prochiral ist, dann wird bei der Reaktion auch das Metallatom zum Stereozentrum. Die Konfigurations-Diastereomere mit Metall- und Kohlenstoff-Stereozentrum entstehen normalerweise nicht im Verhältnis 50:50.

2) Die meisten chiralen Alkene haben *diastereotope*^[8] C=C-Seiten (Ausnahmen sind u.a. einige C_2 -symmetrische chirale Alkene). Als Beispiel sei ein monosubstituiertes Alken mit einem allylischen Stereozentrum betrachtet. Bei der π-Komplexierung würde in jedem Fall ein zweites Kohlenstoff-Stereozentrum erzeugt werden. Deshalb liefern *achirale* Übergangsmetall-Lewis-Säuren, die nicht prochiral sind, entweder zwei oder vier Konfigurationsisomere (zwei Diastereomere oder zwei diastereomere Enantiomerenpaare), je nachdem, ob das Alken als reines Enantiomer oder in racemischer Form eingesetzt wird. Analog resultieren bei *chiralen* Übergangsmetall-Lewis-Säuren bis zu acht Konfigurationsisomere. In beiden Fällen werden die Diastereo-

mere normalerweise in unterschiedlichen Mengen gebildet.

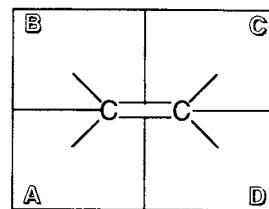
Chirale Alkene werden in diesem Übersichtsartikel nur beiläufig behandelt. Trotzdem ist die Entwicklung von chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säuren, die selektiv nur ein Enantiomer eines racemischen chiralen Alkens binden oder dessen Reaktion begünstigen, von außerordentlicher Wichtigkeit. Die Bindungsmodelle, die in diesem Beitrag entwickelt werden, liefern eine Grundlage für rationale Ansätze.

4. Alkenkomplexe: allgemeine Bindungsbetrachtungen

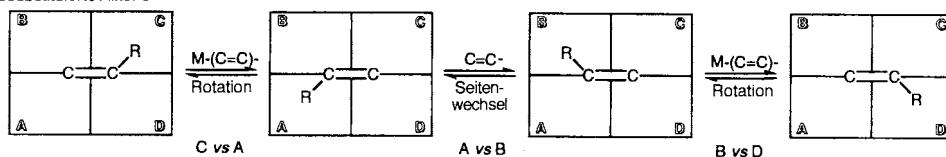
Viele Bücher und Übersichtsartikel wurden den Übergangsmetall-Alkenkomplexen gewidmet.^[14] Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen wurden sehr detailliert untersucht, darunter auch etliche sehr subtile Aspekte. Soweit erforderlich, werden Teile dieser umfangreichen früheren Literatur herangezogen.

Chirale „Rezeptoren“ für Alkene wurden gelegentlich hinsichtlich der sterischen Eigenschaften der „Quadranten“, die den vier vinylischen Positionen entsprechen, analysiert.^[15, 16] Die Bezeichnung der Quadranten („A“, „B“, „C“, „D“), die in diesem Übersichtsartikel benutzt wird, ist am Anfang von Schema 3 gezeigt. Mit Hilfe derartiger Diagramme und den unten vorgestellten Ausweitungen ist es leicht möglich, die Kontrollelemente für die chirale Erkennung herauszuarbeiten.

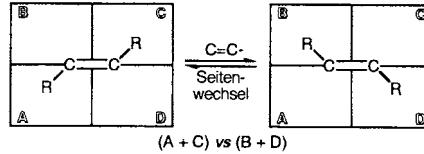
A. Ethylen: Quadranten-Bezeichnungen



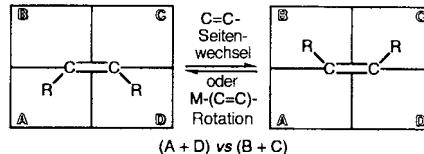
B. Monosubstituierte Alkene



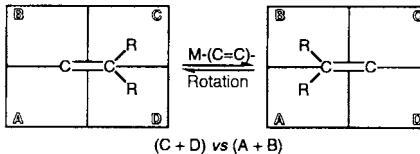
C. Symmetrisch substituierte trans-Alkene



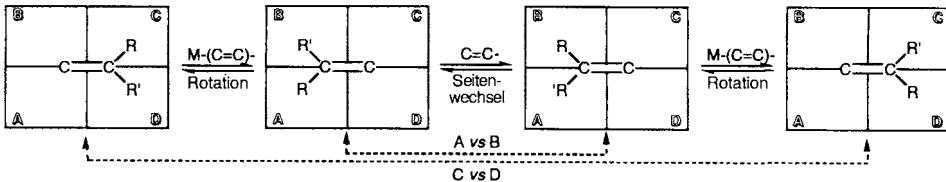
D. Symmetrisch substituierte cis-Alkene



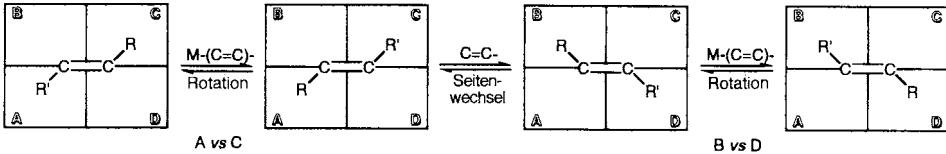
E. Geminal symmetrisch substituierte Alkene



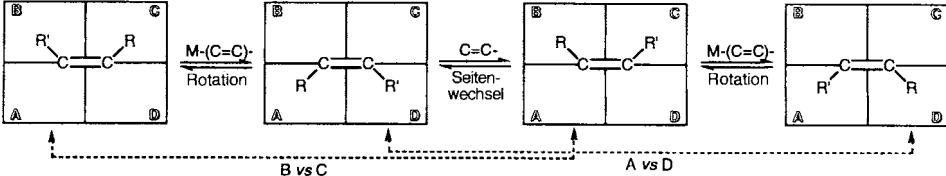
F. Geminal unsymmetrisch substituierte Alkene



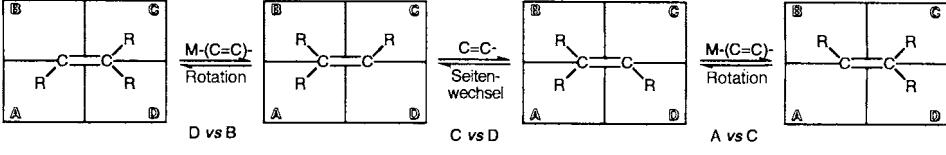
G. Unsymmetrisch substituierte trans-Alkene



H. Unsymmetrisch substituierte cis-Alkene



I. Symmetrisch trisubstituierte Alkene



Schema 3. Beziehungen zwischen Alken-Komplexierungsgleichgewichten und den relativen sterischen Umgebungen der Quadranten von Lewis-Säure-Rezeptoren.

Beträchtliche Anstrengungen wurden hinsichtlich der Quantifizierung sterischer Eigenschaften von metallorganischen Komplexfragmenten und Liganden unternommen.^[17] Die sterischen Eigenschaften von organischen Gruppen werden oft durch Messungen verschiedener Typen von Diastereomeren-Gleichgewichten untersucht. Ein bekanntes Beispiel sind die „A-Werte“ für axiale Substituenten in Cyclohexanderivaten.^[18] Bei Alkenkomplexen chiraler Metallkomplexfragmente schien man bisher jedoch nicht zu glauben, durch Messung von Bindungsgleichgewichten zu einer semiquantitativen Landkarte der relativen sterischen Gegebenheiten der Quadranten gelangen zu können.

Betrachtet man beispielsweise die Konfigurations-Diastereomere eines Komplexes eines symmetrisch substituierten *trans*-Alkens (C in Schema 3), so ist die Gleichgewichtskonstante ein Ausdruck der relativen sterischen Gegebenheiten der Quadranten (A + C) sowie (B + D). Entsprechend spiegelt die Gleichgewichtskonstante der M-(C=C)-Rotamere bei einem Komplex eines unsymmetrisch substituierten *trans*-Alkens (G in Schema 3) die relative sterische Umgebung von A und C (für ein Konfigurations-Diastereomer) sowie von B und D (für das andere Konfigurations-Diastereomer) wider.

Prinzipiell könnte man derartige Gleichgewichte bestimmen, indem man die Konfigurationen der Alkenkohlenstoffatome beibehält und eine Inversion der chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säure vornimmt. Auf diese Weise würde man die Enantiomere der Produkte erhalten, die in vielen Schemata dieses Übersichtsartikels abgebildet sind. Dies hätte jedoch keinen Einfluß auf Schlußfolgerungen bezüglich der relativen sterischen Eigenschaften der Quadranten. Derartige Mechanismen sind jedoch für die meisten Lewis-Säuren mit ligandenzentrierter Chiralität höchst unwahrscheinlich. So müßte beispielsweise jedes Kohlenstoff-Stereozentrum chiraler Phosphanliganden invertieren. Dennoch, falls nichtracemische Addukte zugänglich sind, können die epimerisierenden Stereozentren normalerweise leicht identifiziert werden. In diesem Sinne äquilibrieren auch die im Laboratorium des Autors untersuchten Komplexe mit metallzentrierter Chiralität unter Retention am Metall- und Inversion am Kohlenstoffzentrum.

Jede Analyse der relativen sterischen Eigenschaften von Quadranten birgt verschiedene potentielle Gründe für Nicht-Idealität. Am wichtigsten ist es, daß chirale Rezeptoren nicht notwendigerweise strukturell invariant sind. So haben einige Freiheitsgrade und könnten sich bei der Komplexierung verschiedener Alkentypen unterschiedlich ausrichten. Betrachtet man ein chirales Metallkomplexfragment mit zwei orthogonalen, energetisch nahe beieinander liegenden d-Orbitalen, die beide mit dem Alken-C=C- π^* -Acceptororbital eine Rückbindung eingehen könnten, so wäre es aus sterischen oder auch anderen Gründen möglich, daß einige Alkenliganden M-(C=C)-Konformationen annehmen, die orthogonal zu denen anderer Alkenliganden sind.

Auch Alkenliganden haben eine überraschend große Anzahl von Freiheitsgraden. Erstens kann die C=C-Bindung sowohl um die beiden Achsen „schaukeln“, die die vier Quadranten in Schema 3 aufspannen, als auch um die Achse, die senkrecht zur Papierebene liegt. Dies ist vergleichbar mit den Längs-, Quer- und Hochachsen in der Luftfahrt-Navigation – eine durchaus angebrachte Metapher im Hinblick auf die Ähnlichkeiten zwi-

schen Andockmanövern und Lewis-Säure-/ Lewis-Base-Komplexbildung. Des Weiteren können die Alkenliganden „verrutschen“.^[19] Dies führt in erster Linie zu einer Verlängerung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung auf Kosten der anderen. Diese Bindungsdehnungen findet man bevorzugt bei solchen C=C-Substituenten, die auch Carbokationen stark zu stabilisieren vermögen, wie etwa Stickstoff- oder Sauerstoffdonatoren. Es kann ein „Verrutschungs-Parameter“ definiert werden, der zwei intuitiv logische Grenzwerte hat: 1) 0 %, wenn eine vom Metall ausgehende senkrechte Linie genau den Mittelpunkt der C=C-Bindung schneidet, wie in einem gleichseitigen Dreieck, und 2) 100 %, wenn die vom Metall ausgehende senkrechte Linie ein Kohlenstoffatom kreuzt.^[20]

Wie man nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell und dem Rückbindungskonzept erwarten würde, rehybridisieren die bindenden Kohlenstoffatome in Alkenkomplexen und nehmen einen deutlichen sp^3 -Charakter an. Folglich bewegen sich die Substituenten aus der π -Knotenebene der freien Liganden heraus und entfernen sich vom Metallkomplexfragment. Dies führt zu einer Abschwächung der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und dem Metallkomplexfragment. Es gibt mehrere Methoden, um dies zu quantifizieren.^[21] In diesem Übersichtsartikel werden die „Rückbiegungswinkel“ herangezogen. Diese werden berechnet, indem man erstens eine Ebene definiert, die die C=C-Bindung enthält, aber senkrecht zur Metallacyclopropan-Ebene liegt. Der Winkel zwischen dem Kohlenstoffsubstituenten und dieser Ebene ist dann der Rückbiegungswinkel. Durch Röntgenkristallographie bestimmte Rückbiegungswinkel von Wasserstoffatomen sind normalerweise nicht zuverlässig.

5. Die chirale Rhenium-Lewis-Säure I

Das chirale, pyramidale^[22] d⁶-16-Elektronen-Rheniumkomplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ I hat im Zusammenhang mit Synthese und Mechanismus-Studien die Aufmerksamkeit des Hauptautors seit fast zwei Jahrzehnten gefesselt.^[23] Massenspektren zeigen, daß dieses Fragment als diskrete Spezies existieren kann, allerdings wird es in Lösung wohl nur selten erzeugt (siehe Abschnitt 6).^[24] Es kann sich jedoch von einem organischen Molekül oder einer Lewis-Base zur anderen oder auch zwischen funktionellen Gruppen eines Moleküls bewegen, stets unter Retention der Konfiguration am Rhenium.^[22] Einige Projektionen der Struktur von I und seinen (allgemeinen) Lewis-Base-Addukten sind in Abbildung 1 dargestellt.

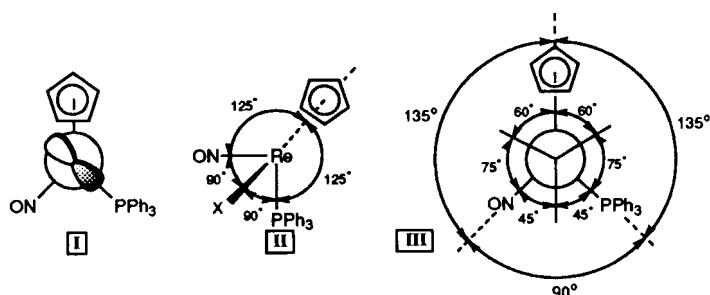


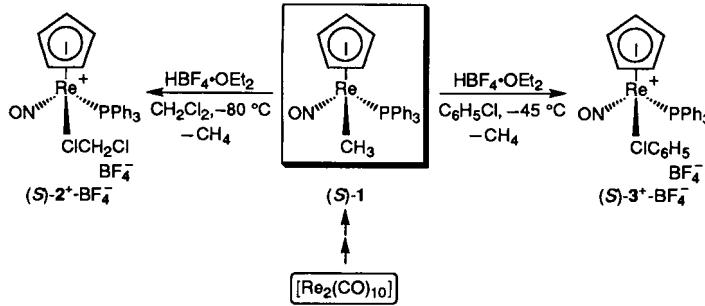
Abb. 1. Sterische und elektronische Schlüsselmerkmale der chiralen Rhenium-Lewis-Säure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ I und der Addukte von I mit Lewis-Basen.

Einige sterische Eigenschaften von **I** verdienen besondere Beachtung. Erstens unterscheiden sich die Triphenylphosphan-, Cyclopentadienyl- und Nitrosyl-Zuschauerliganden deutlich in ihrer Größe (groß, mittel, klein, in der genannten Reihenfolge). Zweitens ist die Koordinationsgeometrie am Rhenium formal oktaedrisch, wobei der Cyclopentadienyl-Ligand drei Koordinationsstellen besetzt. Somit ist der idealisierte ON-Re-P-Bindungswinkel 90° , und die Winkel vom Cyclopentadienyl-Zentrum zu den anderen drei Liganden betragen 125° . Drittens ist aus der Perspektive einer Lewis-Base der Raum zwischen dem NO- und dem PPh_3 -Liganden am engsten. Der Raum zwischen den beiden kleinsten Liganden, Nitrosyl und Cyclopentadienyl, ist am größten,^[25] und der zwischen den beiden größten Liganden, PPh_3 und C_5H_5 , ist von mittlerer Größe. Diese Aussagen konnten aus zahlreichen Untersuchungen von Konformations- und Diastereomeren-Gleichgewichten abgeleitet werden.^[26, 27]

Die elektronischen Eigenschaften von **I** und/oder seinen Lewis-Base-Addukten wurden sowohl theoretisch^[22, 28] als auch experimentell^[29] untersucht. **I** ist ein starker π -Donor mit dem in Abbildung 1 gezeigten HOMO-d-Orbital. Wenn ungesättigte Liganden an **I** binden, so nehmen sie normalerweise eine Konformation an, die ein hohes Maß an Überlappung ihrer Acceptororbitale mit dem besagten d-Orbital ermöglicht, selbst wenn diese Konformation sterisch ungünstig ist.^[30] Die hohe HOMO-Energie ist eine Folge der schwachen Acceptor-eigenschaften des PPh_3 -Liganden.^[28a] Die beiden orthogonalen d-Orbitale, die mit den Acceptororbitalen des NO-Liganden überlappen können, sind wesentlich energieärmer.

6. Funktionale Äquivalente der Rhenium-Lewis-Säure **I**

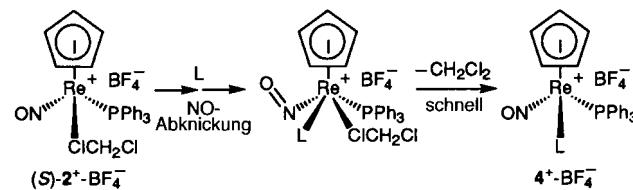
Viele Addukte von **I**, mit einer außerordentlich breiten Palette an organischen Lewis-Basen, wurden isoliert. Die Synthesen beginnen mit käuflichem $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$, das über vier Stufen in 57% Gesamtausbeute in den chiralen Methylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]^{rac}\text{-1}$ überführt wird.^[31] Die Enantiomerentrennung gelingt „unterwegs“ leicht in zwei Schritten mit 76 % Ausbeute.^[31a] Wie in Schema 4 gezeigt, wird **1** dann in den leicht substituierbaren Dichlormethan-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{ClCH}_2\text{Cl})]^{+}\text{BF}_4^-$ (2^+-BF_4^-)^[32] oder den verwandten Chlorbenzol-Komplex (3^+-BF_4^-)^[33] umgewandelt. Diese Komplexe reagieren mit einer Vielzahl neutraler und anionischer Lewis-Basen zu Addukten von **I**, stets unter Retention der Konfiguration am Rhenium.



Schema 4. Herstellung von funktionellen Äquivalenten der chiralen Lewis-Säure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+ \text{I}$.

Die faszinierenden Eigenschaften der Chlorkohlenwasserstoff-Komplexe 2^+-BF_4^- und 3^+-BF_4^- sind detailliert untersucht worden. Sowohl die Bildung als auch die Substitutionsreaktionen von 2^+-BF_4^- verlaufen unter Retention am Rhenium.^[32, 34] Oberhalb von -20°C zerfällt enantiomerenreines 2^+-BF_4^- in einen enantiomerenreinen überbrückten Chloridkomplex. Es ist nicht möglich, die Racemisierungsgeschwindigkeit zu messen, da der thermische Zerfall schneller abläuft. Der Chlorbenzol-Komplex 3^+-BF_4^- liegt als Mischung aus Bindungs- und Konstitutionsisomeren vor.^[33] Bei der Erwärmung der Proben von -45°C auf 100°C kann sich das Isomerenverhältnis zwar verändern, jedoch werden alle Isomere in Lewis-Säure-Addukte umgewandelt. Folglich können bei Reaktionen schwächer nucleophiler Lewis-Basen andere Isomerengemische von 3^+-BF_4^- beteiligt sein als bei starker nucleophilen Lewis-Basen. Auf jeden Fall werden die Addukte unabhängig von der Reaktionstemperatur unter vollständiger Retention am Rhenium gebildet.

Die kinetischen Bindungsselektivitäten sind ein Spiegelbild des Mechanismus der Adduktbildung. Dementsprechend wurden die Mechanismen der Reaktionen von 2^+-BF_4^- und des Indenyl ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$ -)Analogons (jeweils mit Cyclohexanon) detailliert untersucht.^[34] In beiden Fällen bilden sich die korrespondierenden σ -Ketonkomplexe. Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten ergaben, daß diese Substitutionen *assoziativ* verlaufen. Die Daten legen außerdem nahe, daß das „Verrutschen“ des Cyclopentadienylliganden nicht vor oder während des Geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes stattfindet. Obwohl es unter den verbleibenden mechanistischen Möglichkeiten keine zwingende Wahl gibt, wird in Schema 5 nur ein plausibler Reaktionsverlauf gezeigt.



Schema 5. Ein möglicher Mechanismus für die Dichlormethansubstitution bei 2^+-BF_4^- .

7. Alkenkomplexe von **I**: allgemeine Bindungsbetrachtungen

Nach den oben erwähnten Eigenschaften der Grenzorbitale sollten Alkenkomplexe von **I** die als **II** (Abb. 2) gezeigte idealisierte Re-(C=C)-Konformation einnehmen. Die für die Substituentenpositionen des Alkenliganden von **II** verwendeten Bezeichnungen a–d, werden in diesem Aufsatz durchgängig beibehalten. Man konnte davon ausgehen, daß die Positionen a und b, die *anti* zum sperrigen PPh_3 -Liganden liegen, weniger beeinträchtigt sind als die *syn*-Positionen c und d. Weiterhin wurde angenommen, daß Position b, bei der sterische Wechselwirkungen mit dem Cyclopentadienylliganden auftreten könnten, stärker gehindert sein sollte als Position a, die proximal zu dem kleinen Nitrosylliganden liegt. Schließlich dachte man, daß Position d, die in den schmalen Zwischenraum von PPh_3 und den Nitrosylliganden hineinragt, beeinträchtigt wäre als Position c. Man

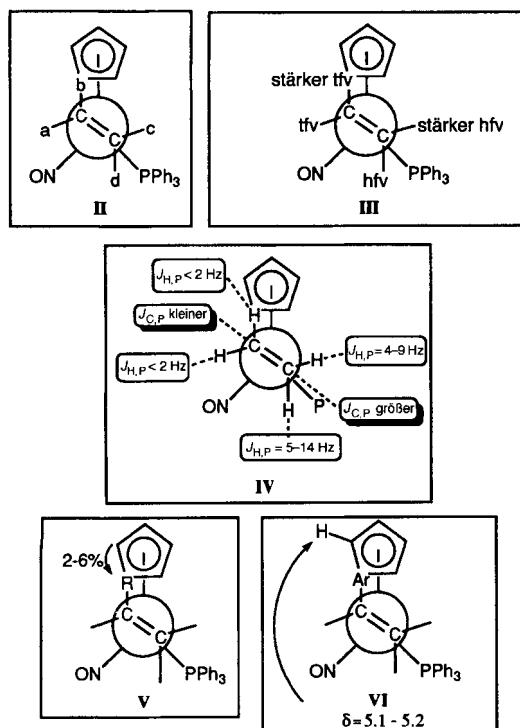


Abb. 2. Wichtige Eigenschaften der Alkenkomplexe von I. **II**) Idealisierte Re-(C=C)-Konformation; **III**) Trends der ¹H- und ¹³C-NMR-chemischen Verbindungen von vinylischen und allylischen H- bzw. C-Atomen (hfv = hochfeldverschoben, tfv = tieffeldverschoben); **IV**) Trends bei Kopplungskonstanten; **V**) ¹H-Kern-Overhauser-Effekte (NOEs); **VI**) Auswirkungen von Arylgruppen in Position b auf die chemische Verschiebung der Cp-Protonen.

beachte prinzipiell, daß der PPh₃-Ligand gleichermaßen zur Ausfüllung der Positionen c und d beiträgt.

Von zehn Alkenkomplexen der Verbindung I liegen bisher Kristallstrukturanalysen vor. Die Strukturen all dieser Komplexe kommen der idealisierten Struktur **II** sehr nahe, und die entscheidenden Merkmale sind in Abbildung 3 zusammengefaßt. Bei **II** beträgt der Winkel zwischen der Rhenacyclopropan-Ebene und der Re-P-Bindung 0°. Aus den Kristallstrukturanalysen ergaben sich Werte zwischen 2° und 23.5° (Durchschnittswert 16°). In allen Fällen dreht sich die Rhenacyclopropan-Ebene geringfügig im Gegenuhrzeigersinn ausgehend von **II**. Es gibt also einen geringen Spielraum (ca. 20°) entlang der Re-(C=C)-Achse. Die Verdrehung im Gegenuhrzeigersinn könnte der Verringerung sterischer Wechselwirkungen in Position d dienen. Es können auch andere geometrische Kriterien (z.B. der Winkel zwischen der Rhenacyclopropan-Ebene und der durch das Cp-Centroid, das Re-Atom und den C=C-Mittelpunkt aufgespannten Ebene) herangezogen werden, die zu vergleichbaren Werten und Trends führen.

Die Rückbiegungswinkel der =CHR-Substituenten an den Alkenliganden reichen von 13° bis 28° (Durchschnittswert 20.3°, Abb. 3). Es scheint dabei keine wesentlichen Trends zu geben. Das Ausmaß des „Verrutschens“ (Slippage) ist generell gering.^[20] Andere Merkmale der Kristallstrukturen werden in Abschnitt 8 analysiert. In Lösung wurden die Strukturen im allgemeinen durch NMR-Daten zugeordnet. Einige Trends, die von zentraler Bedeutung sind, sind in Abbildung 2 dargestellt.

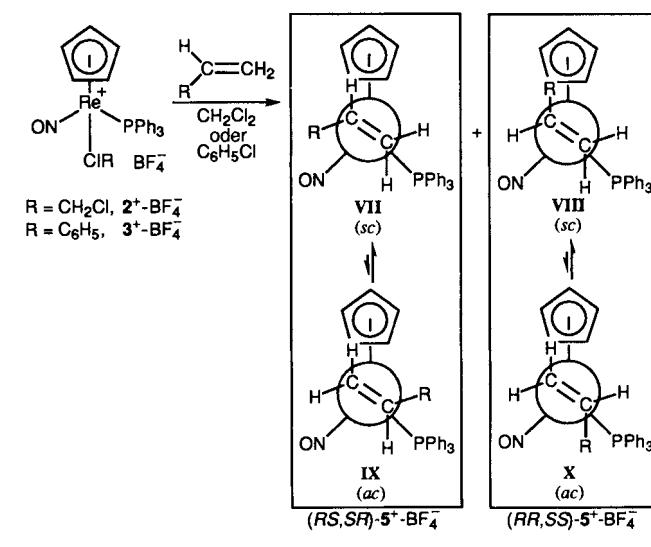
Der Ethylenkomplex von I wurde isoliert.^[35] Die beiden C=C-¹³C-NMR-Signale koaleszieren bei 96.2 °C

(CDCl₂/CDCl₂). Da eine Dissoziation der Alkenliganden von I normalerweise erst bei wesentlich höheren Temperaturen auftritt, muß eine 180°-Rotation um die Re-(C=C)-Achse stattfinden, um die Äquivalenz der NMR-Signale herbeizuführen. Die berechnete Rotationsbarriere beträgt 16.4 kcal mol⁻¹ (ΔG^\ddagger , 369 K). Es konnte auch ein [D₂]Ethylenkomplex mit der CD₂-Markierung in den Positionen c und d durch eine [Re=CD₂]⁺/CH₂N₂-Kupplungsreaktion bei -95 °C hergestellt werden.^[36] Die CH₂CD₂-Gruppen tauschen oberhalb von -40 °C rasch aus, was im Einklang mit den durch ¹³C-NMR-Spektroskopie ermittelten Barrieren steht. Es konnte kein Deuterium-Isotopeneffekt auf die Gleichgewichtslage festgestellt werden.

8. Komplexe von I mit monosubstituierten Alkenen (R = Alkyl, Aryl, Silyl)

8.1. Kinetische Komplexierungsselektivitäten

In typischen Experimenten wurde der Dichlormethankomplex **2**⁺-BF₄⁻ bei -80 °C mit 5–10 Äquivalenten monosubstituierter Alkene umgesetzt (Schema 6).^[35, 37] Nach Aufarbeitung bei Raumtemperatur erhielt man die Alkenkomplexe **5a–c, e–h**⁺-BF₄⁻ in 63–99% Ausbeute jeweils als Gemisch von Konfigurations-Diastereomeren. Die Diastereomerenverhältnisse sowohl der Rohprodukte als auch der gereinigten Verbindungen wurden bestimmt. Sie reichten von 63:37 (RS,SR/RR,SS)^[38] bis zu 75:25; mit Ausnahme des sperrigeren *tert*-Butylethylenkomplexes **5g**⁺-BF₄⁻, der einen höheren Wert (84:16) ergab. Der Chlorbenzolkomplex **3**⁺-BF₄⁻ lieferte ähnliche Ergebnisse, abgesehen von **5g**⁺-BF₄⁻ mit einem noch



| | Ausb.(RS,SR/RR,SS-Verhältnis) aus 2 ⁺ -BF ₄ ⁻ | aus 3 ⁺ -BF ₄ ⁻ |
|--|--|---|
| a, R = CH ₃ | 95% (66:34) | 90% (68:32) |
| b, R = CH ₂ CH ₂ CH ₃ | 94% (63:37) | 95% (67:33) |
| c, R = CH ₂ C ₆ H ₅ | 88% (70:30) | 80% (67:33) |
| e, R = C ₆ H ₅ | 93% (75:25) | 94% (80:20) |
| f, R = CH(CH ₃) ₂ | 99% (64:36) | 99% (62:38) |
| g, R = C(CH ₃) ₃ | 73% (84:16) | 82% (96:04) |
| h, R = Si(CH ₃) ₃ | 63% (69:31) | 92% (69:31) |

Schema 6. Synthese von Komplexen von I mit monosubstituierten Alkenen; kinetische Komplexierungsselektivitäten [37].

| | | (RS,SR) | | (RR,SS) | |
|---|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|--|
| (RS,SR)-5e ⁺ -BF ₄ ⁻ | 2.258(9) Å | 36.3° | 2.225(9) Å | 36.6° | 2.276(7) Å |
| (RS,SR)-5f ⁺ -BF ₄ ⁻ | 2.240(7) Å | 70.2° | 2.240(7) Å | 73.1° | 2.23(1) Å |
| (RS,SR)-5i ⁺ -BF ₄ ⁻ | 2.16(1) Å | 68.6° | 2.16(1) Å | 73.0° | 2.14(2) Å |
| (RR,SS)-5e ⁺ -BF ₄ ⁻ | 2.284(7) Å | 36.2° | 2.255(7) Å | 36.3° | 2.25(2) Å |
| (RR,SS)-5e ⁺ -PF ₆ ⁻ | 2.24(2) Å | 70.8° | 2.24(2) Å | 72.1° | 1.40(3) Å |
| R/R' | C ₆ H ₅ /- | CH(CH ₃) ₂ /- | CH=CHCH ₃ /- | C ₆ H ₅ /- | CH ₂ C ₆ H ₅ /- |
| Winkel zwischen Re-(C=C)-Ebene und Re-P-Bindung | 23.5° | 15° | 18° | 19.3° | 20° |
| C-R-Rückbiegungswinkel | 15.4° | 16° | 19° | 19.4° | 25° |
| Slippage | 7.6% | 8.5% | 16.4% | 6.5% | 1.4% |
| Lit. | [55] | [37] | [49] | [55] | [35] |

| | | (RSR,SRS) | | (RSS,SRR) | |
|--|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---|---|
| (RSR,SRS)-6a ⁺ -BF ₄ ⁻ | 2.234(6) Å | 36.6° | 2.293(7) Å | 38.3° | 2.257(8) Å |
| (RSR,SRS)-7a ⁺ -PF ₆ ⁻ | 2.254(9) Å | 74.0° | 1.417(9) Å | 71.0° | 1.48(1) Å |
| (RSS,SRR)-8a ⁺ -BF ₄ ⁻ | 2.211(8) Å | 37.0° | 2.25(1) Å | 72.1° | 2.284(7) Å |
| (RSS,SRR)-10e ⁺ -BF ₄ ⁻ | 2.284(7) Å | 73.6° | 1.42(1) Å | 69.5° | 2.268(6) Å |
| (RSRS,SRSR)-13 ⁺ -TfO ⁻ | 2.264(6) Å | 72.0° | 1.410(9) Å | 71.7° | |
| R/R' | CH ₃ /CH ₃ | -(CH ₂) ₃ /[a] | CH ₃ /CH ₃ | CH ₃ /C(=O)CH ₂ CH ₃ | 2-C ₆ H ₄ NHCH(C ₆ H ₅)- |
| Winkel zwischen Re-(C=C)-Ebene und Re-P-Bindung | 12.3° | 8.8° | 22.6° | 21.9° | 2° |
| C-R-Rückbiegungswinkel | 25.7, 19.3° | 22, 28° | 18.2, 16.8° | 18.1, 12.7° | 20.7, 27.5° |
| Slippage | -12.7% | 1.4% | -2.8% | -12.0% | 1.0% |
| Lit. | [45] | [46] | [45] | [50] | [53] |

Abb. 3. Wesentliche Strukturparameter von zehn Alkenkomplexen von I. [a] $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ statt $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

höheren Wert (96:4). In dem vorliegenden Übersichtsartikel werden die Isomerenverhältnisse durchgehend auf 100 normiert und die Fehlergrenzen der ganzzahligen Werte liegen bei ± 2 (z.B. 63:37≡(63±2):(37±2) oder weniger).^[39]

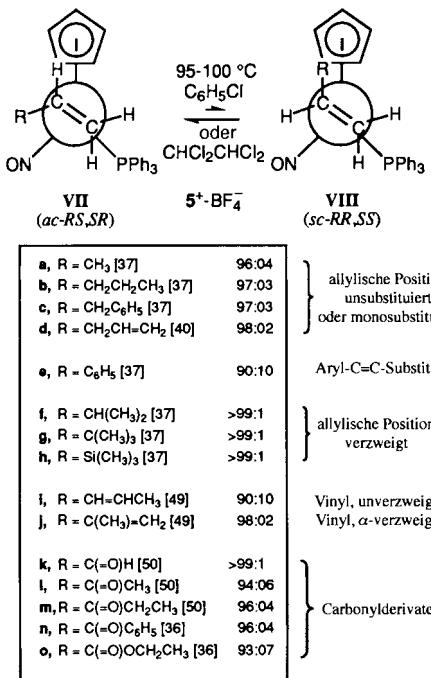
8.2. Thermodynamische Komplexbildungsselektivitäten

In Chlorkohlenwasserstoff-Lösungsmitteln äquilibrieren die Konfigurations-Diastereomere von 5^+-BF_4^- bei 95–100 °C im Verlauf von 6–24 h. Schema 7 enthält nicht nur die Daten für alle in Schema 6 angegebenen Verbindungen ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$; ca. 0.01 M, 100 °C), sondern auch für einen nachträglich hergestellten 1,4-Pentadienkomplex ($5\text{d}^+ \text{-BF}_4^-$; die kinetischen Selektivitäten wurden nicht gemessen)^[40] sowie andere Verbindungen, die in den Abschnitten 15 und 16 beschrieben werden. Bei

$5\text{a-h}^+ \text{-BF}_4^-$ variieren die Gleichgewichtsverhältnisse von 90:10 bis > 99:1 (<1 ($RS,SR/RR,SS$)). Ähnliche Werte wurden auch in $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, bei Synthesen, die direkt bei 95–100 °C ausgeführt wurden, sowie bei Thermolyse diastereomerer reiner Komplexe erhalten. In allen Fällen ist die Massenbilanz ausgezeichnet. Geschwindigkeitsmessungen ergeben ΔH^\pm - und ΔS^\pm -Werte von 29 kcal mol^{-1} bzw. 2 $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ für die Isomerisierung des weniger stabilen Styrolkomplexes (RR,SS)- $5\text{e}^+ \text{-BF}_4^-$ ($\text{CD}_2\text{ClCD}_2\text{Cl}$; ΔG^\pm (369 K) = 28 kcal mol^{-1}).^[41]

8.3. Interpretation

Die kinetischen Bindungsselektivitäten von $5\text{a-c,e-h}^+ \text{-BF}_4^-$ in Schema 6 sind niedriger als die thermodynamischen Bindungsselektivitäten in Schema 7. Die Rhenium- und Kohlen-



Schema 7. Komplexe von I mit monosubstituierten Alkenen; Bindungsselektivitäten. **5n** und **5o** liegen als PF₆⁻-Salze vor.

stoffstereozentren sollten in den Komplexen viel näher beieinander liegen, als in den vorgeordneten Übergangszuständen. Folglich sollten die Energiedifferenzen zwischen den diastereomeren Übergangszuständen ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$) geringer sein als die zwischen den diastereomeren Komplexen (ΔG) und zu niedrigeren kinetischen Bindungsselektivitäten führen. Andere Alkenkomplexe der Verbindung I zeigen ähnliche Trends, und die kinetischen Isomerenverhältnisse werden in diesem Aufsatz nicht weiter aufgelistet. Der faszinierende Mechanismus, nach dem die Äquilibrierungen in Schema 7 verlaufen, wurde detailliert untersucht.^[41] Als wichtigstes Ergebnis zeigte sich, daß sowohl *cis*- als auch *trans*-deuterierte Liganden ihre Konfiguration bewahren. Dies belegt, daß der Ligand als Ganzes von einer enantiotopen Seite auf die andere wechselt und sich nicht etwa nur das =CHR-Ende umdreht. Überraschenderweise erfolgt die Äquilibrierung ohne eine Dissoziation des Alkens. Man nimmt an, daß eine Zwischenstufe vom Typ eines „ σ -Bindungskomplexes“ zwischen I und einem vinylischen Wasserstoffatom durchlaufen wird.

Die hohen RS,SR/RR,SS-Verhältnisse im Gleichgewicht sind eine logische Folge der sterischen Umgebung der Positionen a–d. Gemäß Schema 6 sollte man erwarten, daß beide Diastereomere solche Re-(C=C)-Rotamere bevorzugen, in denen die größeren CHR-Enden *anti* zu den sperrigen PPh₃-Liganden stehen (RS,SR:**VII** > **IX**; RR,SS:**VIII** > **X**). Tieftemperatur-NMR-Messungen haben bis heute keinen Hinweis auf ein zweites Rotamer irgendeines Diastereomers von **5a–h**⁺-BF₄⁻ geliefert. Bei Komplexen von I mit disubstituierten Alkenen lassen sich jedoch, wie weiter unten beschrieben, leicht die Re-(C=C)-Rotamere detektieren. Die RS,SR/RR,SS-Verhältnisse stehen daher in guter Übereinstimmung mit den **VII/VIII**-Verhältnissen (Schema 7) und lassen sich als Maß für die relativen sterischen Umgebungen der Positionen a und b heranziehen.^[42]

Aus den RS,SR/RR,SS-Gleichgewichtsverhältnissen für **5a–h**⁺-BF₄⁻ lassen sich verschiedene Trends ableiten. Beispielsweise führen unverzweigte sp³-hybridisierte C=C-Substituenten am allylischen Kohlenstoffatom (**5a–d**⁺-BF₄⁻) zu Bindungsselektivitäten von 96:98:4:2. Bei sp³-hybridisierten Substituenten, die am allylischen Kohlenstoffatom eine Verzweigung aufweisen, sowie bei Trimethylsilyl-Substituenten (**5f–h**⁺-BF₄⁻) steigen die Bindungsselektivitäten auf > 99: < 1. Im Falle der sp²-hybridisierten Phenylsubstituenten (**5e**⁺-BF₄⁻) sinkt die Bindungsselektivität jedoch auf 90:10. Der Einfachheit halber werden wir dieses und verwandte Phänomene als „Effekte kleiner Phenylgruppen“ bezeichnen.

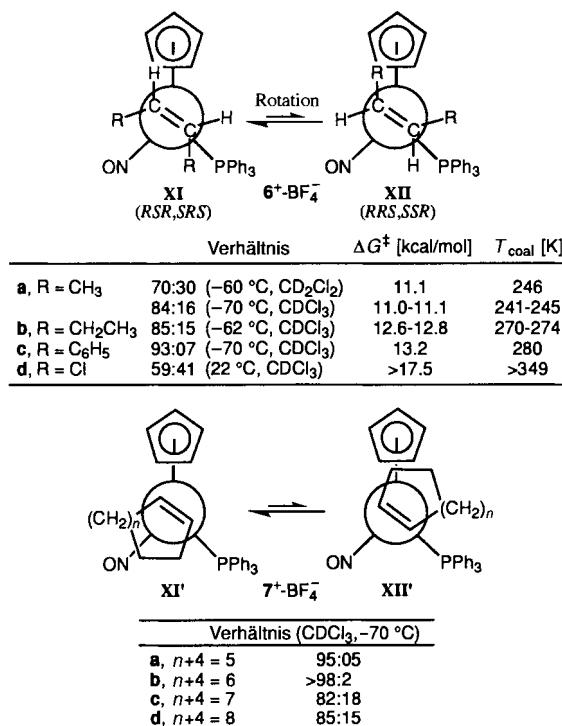
Für die geringere Selektivität von **5e**⁺-BF₄⁻ wurden mehrere Erklärungen in Betracht gezogen. Zum Beispiel könnte ein Phenylsubstituent im Vergleich zu Alkylsubstituenten das Verrutschen begünstigen, wobei sich der Abstand zwischen dem Rhodium und den CHR-Stereozentren erhöhen würde. Dies sollte zu einer schlechteren chiralen Erkennung führen. Die Strukturen der beiden Diastereomere von **5e**⁺-BF₄⁻ sowie zweier Analoga mit Alkylsubstituenten ((*RR,SS*)-**5c**⁺-PF₆⁻, (*RS,SR*)-**5f**⁺-BF₄⁻; siehe Abb. 3) im Kristall wurden bestimmt. Die Fehlergrenzen der Bindungslängen sind jedoch zu groß, um Schlußfolgerungen zuzulassen. Ungeachtet dessen zeigen die unten angeführten Daten, daß andere Faktoren eine Rolle spielen.

In diesem Zusammenhang zeigt sich, daß Phenylgruppen in vielen Gleichgewichten einen geringeren effektiven sterischen Raumanspruch aufweisen als Methylgruppen.^[43] Ferner gibt es eine stetig wachsende Zahl von Hinweisen auf attraktive Wechselwirkungen zwischen sp²-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen und den π -Orbitalen ungesättigter funktioneller Gruppen.^[44] Dies würde auf einzigartige Weise das energiereichere Diastereomer (*RR,SS*)-**5e**⁺-BF₄⁻ stabilisieren und steht zudem mit den ¹H-NMR-Abschirmungseffekten in **VI** (Abb. 2) im Einklang. Brunner hat schon früher vorgeschlagen, daß die Wasserstoffatome von Cyclopentadienyliganden von den π -Orbitalen von Phenylgruppen angezogen werden können.^[44a] Brunner war auch der erste, der ein derartiges Phänomen als Faktor für die Lage von Diastereomerengleichgewichten in Betracht gezo- gen hat. Dieser bemerkenswerte „Effekt kleiner Phenylgruppen“ wird in späteren Abschnitten im Zusammenhang mit anderen Gleichgewichten noch näher erläutert werden.

9. Komplexe von I mit symmetrisch substituierten *cis*-Alkenen

9.1. Bindungsdaten

Die *cis*-2-Buten-, *cis*-3-Hexen-, *cis*-Stilben- und *cis*-1,2-Dichlorethen-Komplexe von I (**6a–d**⁺-BF₄⁻) lassen sich analog zu den in Schema 6 gezeigten Vorschriften herstellen.^[45] Wie Schema 8 zusammenfaßt, zeigen die NMR-Spektren bei hinreichend niedrigen Temperaturen zwei Diastereomere (*RSR,SRS,RRS,SSR* oder **XI/XII**).^[38b] Die Gleichgewichtsverhältnisse sind am niedrigsten für den *cis*-1,2-Dichlorethen-Komplex **6d**⁺-BF₄⁻ (59:41) und am höchsten für den *cis*-Stilben-Komplex **6c**⁺-BF₄⁻ (93:7), während **6a,b**⁺-BF₄⁻ im Mittelfeld liegen. Bei **6a**⁺-BF₄⁻ beobachtet man einen signifikanten Lösungsmittellef- fekt.



Schema 8. Komplexe von **I** mit symmetrisch substituierten *cis*-Alkenen; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [45, 46].

Auch die Cyclopenten-, Cyclohexen-, Cyclohepten- und Cyclooctenkomplexe von **I** (**7a-d**⁺-BF₄⁻) wurden hergestellt.^[46] Wie Schema 8 zusammenfassend belegt, liefern diese Komplexe vergleichbare Diastereomerenmischungen.^[47] 2D-NMR-Spektren zeigen, daß die Diastereomere durch Rotation um die Re-(C=C)-Achse ineinander übergehen und nicht durch „C=C-Seitenwechsel“.^[45] Bei der Rotation um die Re-(C=C)-Achse erfolgt eine Vertauschung der C=C-Substituenten an den Positionen a und c sowie b und d, während bei einem C=C-Seitenwechsel die Substituenten an den Positionen a und b sowie c und d ihre Plätze tauschen.

9.2. Interpretation

Die in Schema 8 (**XI/XII**) angeführten Bindungsgleichgewichte für die *cis*-2-Buten- und *cis*-3-Hexen-Komplexe **6a, b**⁺-BF₄⁻ spiegeln die relative sterische Enge in den Positionen (a + d) versus (b + c) wider (vgl. Schema 3-D). Wie die Analyse in Abschnitt 8 zeigt, sind die Bindungsgleichgewichte bei den Komplexen **5a, b**⁺-BF₄⁻, die sp³-hybridisierte C=C-Substituenten vergleichbarer Größe enthalten, ein Ausdruck der relativen sterischen Raumerfüllung von Position a gegenüber b. Wenn also Position d stärker ausgefüllt wäre als Position c, dann sollten die Bindungsselektivitäten von **6a, b**⁺-BF₄⁻ niedriger sein, als die von **5a, b**⁺-BF₄⁻. Entsprechend findet man für **6a, b**⁺-BF₄⁻ niedrigere Isomerenverhältnisse als für **5a, b**⁺-BF₄⁻ (84–85:16–15 in CDCl₃ bei ≤ -62 °C gegenüber 96–97:4–3 in C₆D₅Cl bei 100 °C). Die CHR-Enden der *cis*-Alkene passen also nicht zu den Bindungseigenschaften des chiralen Rezeptors **I** (mismatch).

Die in Schema 8 zusammengefaßten Daten deuten darauf hin, daß ein größerer sterischer Unterschied zwischen den Posi-

tionen a und b besteht als zwischen c und d. Andernfalls müßte die Stabilitätsreihe der Isomere (**XI** > **XII**) umgekehrt sein. So- mit wird die Bildung des dominierenden Diastereomers für **5a, b**⁺-BF₄⁻ und **6a, b**⁺-BF₄⁻ durch die Unterschiede zwischen den Positionen a und b kontrolliert. Bei Verbindung **6a, b**⁺-BF₄⁻ ist jedoch das dominierende Diastereomer gegenüber seinem untergeordneten Pendant destabilisiert, aufgrund der stärkeren Raumerfüllung von Position d verglichen mit c. Dies erlaubt die Vorhersage, daß *trans*-Alkenkomplexe von **I** eine höhere Bindungsselektivität zeigen sollten als Verbindung **5a, b**⁺-BF₄⁻. Kurioserweise zeigt der *cis*-Silbenkomplex **6c**⁺-BF₄⁻ eine höhere Bindungsselektivität als der Styrolkomplex **5e**⁺-BF₄⁻ (93:7 gegenüber 90:10). Der Unterschied ist aber sehr gering und weitere ungewöhnliche Trends im Zusammenhang mit Phenylsubstituenten werden in späteren Abschnitten beschrieben.

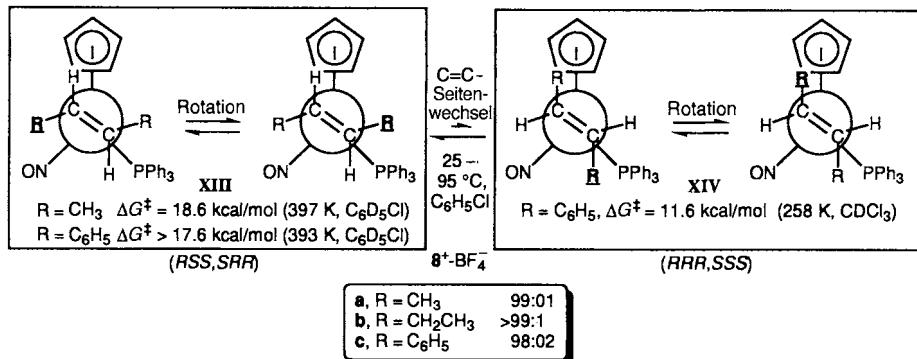
Die in Schema 8 angegebenen Rotationsbarrieren von Re-(C=C) sind ebenfalls leicht zu erklären. Für **6a–c**⁺-BF₄⁻ findet man eine leichte Zunahme der Rotationsbarriere mit der Größe des CHR-Substituenten (CH₃/CH₂CH₃/C₆H₅ 11.0–11.1/12.6–12.8/13.2 kcal mol⁻¹). Der *cis*-1,2-Dichlorethylenkomplex **6d**⁺-BF₄⁻ hat jedoch eine viel höhere Barriere (>17.5 kcal mol⁻¹). Vinylische Chloridsubstituenten verstärken die π -Acidität von Alkenen, und die Stärke der π -Rückbindung verringert sich entlang der Reaktionskoordinate. Somit wird der Grundzustand stärker stabilisiert als der Übergangszustand und die Barriere auf diese Weise erhöht. Die geringe Größe des Chloridsubstituenten ist bei **6d**⁺-BF₄⁻ für die geringe Bindungsselektivität verantwortlich.

Die Daten für Verbindung **6a**⁺-BF₄⁻ in Schema 8 zeigen, daß das Konformerengleichgewicht, das zum formalen Austausch der Positionen der C=C-Substituenten führt, durch Lösungsmittel merklich beeinflußt werden kann. Folglich könnte man auch bei Konfigurationsisomeren-Gleichgewichten, die zum Austausch der Positionen von C=C-Substituenten führen, Lösungsmittelleffekte erwarten, die jedoch bis heute nicht gefunden wurden. Ein Grund könnte darin liegen, daß nur eine begrenzte Auswahl an Lösungsmitteln zur Verfügung steht, die bei den erforderlichen Gleichgewichtstemperaturen (z.B. 95–100 °C bei Schema 7) eingesetzt werden können. Beispielsweise erfolgt in Acetonitril ein signifikanter Austausch von Alkenliganden. Die Alkenkomplexe von **I** sind normalerweise in Kohlenwasserstoffen und Ethern unlöslich. Daher konnten lediglich einige Halogenkohlenwasserstoffe als Solventien verwendet werden.

10. Komplexe von **I** mit symmetrisch substituierten *trans*-Alkenen

10.1. Bindungsdaten

Die Komplexe von **I** mit *trans*-2-Buten, *trans*-3-Hexen und *trans*-Stilben (**8a–c**⁺-BF₄⁻, Schema 9) können in Analogie zu den zuvor erwähnten Vorschriften hergestellt werden.^[45] Allerdings bilden sich diese Verbindungen wesentlich langsamer als die entsprechenden *cis*-Alkenkomplexe **6a–c**⁺-BF₄⁻, was auf eine verminderte Nucleophilie des Alkens hinweist. Man erhält jeweils Mischungen zweier Konfigurations-Diastereomere (89–76:11–24). Wichtig ist, daß bei **8a–c**⁺-BF₄⁻ die thermodynamischen Bindungsselektivitäten (RSS,SRR/RRR,SSS bzw. **XIII**/



Schema 9. Komplexe von **I** mit symmetrisch substituierten *trans*-Alkenen; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [45].

XIV > 99–98:1–2) viel höher sind als bei **6a–c**⁺-BF₄⁻. In jeder Diasteromerenreihe können die Re(C=C)-Rotationsbarrieren NMR-spektroskopisch bestimmt werden.

10.2. Interpretation

Die in Schema 9 angegebenen Bindungsgleichgewichte für **8a–c**⁺-BF₄⁻ (**XIII/XIV**) spiegeln die relative sterische Enge in den Positionen (a + c) versus (b + d) wider (vgl. Schema 3-C). In Einklang mit den in Abschnitt 9.2 getroffenen Vorhersagen sind die Isomerenverhältnisse größer als bei den verwandten monosubstituierten Alkenkomplexen **5a,b,e**⁺-BF₄⁻. Folglich muß die sterische Enge in Position d größer als in Position c sein, und die CHR-Enden des *trans*-Alkens passen optimal zu den Bindungseigenschaften des chiralen Rezeptors **I** (matched).

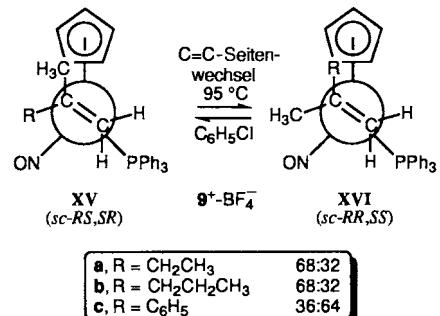
Die Barriere für die Rotation um die Re-(C=C)-Achse des stabileren *RSS,SRR*-Diastereomers (**XIII**; >17.6 kcal mol⁻¹) ist viel höher als bei den korrespondierenden *cis*-Alkenkomplexen (Schema 8; 11.1–13.2 kcal mol⁻¹). Wichtig ist die Feststellung, daß sich beim Austausch der CHR-Enden in **XIII** eine CHR-Gruppe notwendigerweise über den sperrigen PPh₃-Liganden hinwegschieben muß. Im Gegensatz hierzu können die isomeren *cis*-Alkenkomplexe **XI** und **XII** ineinander übergehen, ohne daß ein CHR-Rest einen sperrigen PPh₃-Liganden passieren muß. Dennoch ist die Re-(C=C)-Rotationsbarriere bei dem weniger stabilen *RRR,SSS*-Diastereomer des *trans*-Stilbenkomplexes **8c**⁺-BF₄⁻ (**XIV**) wesentlich kleiner (11.6 kcal mol⁻¹). Da die Phenylsubstituenten in dieser Verbindung die stärker gehinderten Positionen an jedem C=C-Ende besetzen, führt die Spannung im Grundzustand wohl zur Erniedrigung der Barriere. Entsprechend erfolgt auch die Isomerisierung von (*RRR,SSS*)-**8c**⁺-BF₄⁻ zu (*RSS,SRR*)-**8c**⁺-BF₄⁻ bereits bei Raumtemperatur, d.h. wesentlich schneller als die Isomerisierung der in Schema 7 gezeigten Komplexe monosubstituierter Alkene.

11. Komplexe von I mit geminal disubstituierten Alkenen

11.1. Bindungsdaten

Die Daten der drei Komplexe **9a–c**⁺-BF₄⁻ mit geminal disubstituierten Alkenen sind in Schema 10 zusammengefaßt.^[48] In allen drei Fällen ist einer der C=C-Substituenten eine Methyl-

gruppe. Obwohl prinzipiell Re-(C=C)-Rotamere möglich sind, sollte das Gleichgewicht sogar noch stärker auf eine Seite verschoben sein als im Falle der monosubstituierten Alkenkomplexe **5**⁺-BF₄⁻. Daher wird nur das jeweils stabilste Rotamer (sc) der Konfigurations-Diastereomeren abgebildet (*RS,SR*: **XV**; *RR,SS*: **XVI**).



Schema 10. Komplexe von **I** mit geminal unsymmetrisch substituierten Alkenen; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [48]. Das energiereichere Re-(C=C)-Rotamer ist nicht gezeigt.

11.2. Interpretation

Das Verhältnis von **XV:XVI** im Gleichgewicht kann als ein direktes Maß für die relative Raumerfüllung der Positionen a und b erachtet werden. Im Gegensatz zu der ansonsten vergleichbaren Situation bei **5**⁺-BF₄⁻ muß hier jedoch ein Nicht-Wasserstoffsubstituent die Position b einnehmen. Wie erwartet zeigen die Daten der 2-Methyl-1-buten- und 2-Methyl-1-penten-Komplexe **9a, b**⁺-BF₄⁻, daß sich Methylgruppen leichter in die Position b begeben als Ethyl- oder Propylgruppen. Die Größenunterschiede sind jedoch nicht ausreichend, um hohe Bindungsselektivitäten zu gewährleisten. Mit zunehmender Sperrigkeit des Nicht-Methylsubstituenten, z.B. *t*Bu, steigen sicherlich auch die Bindungsselektivitäten.

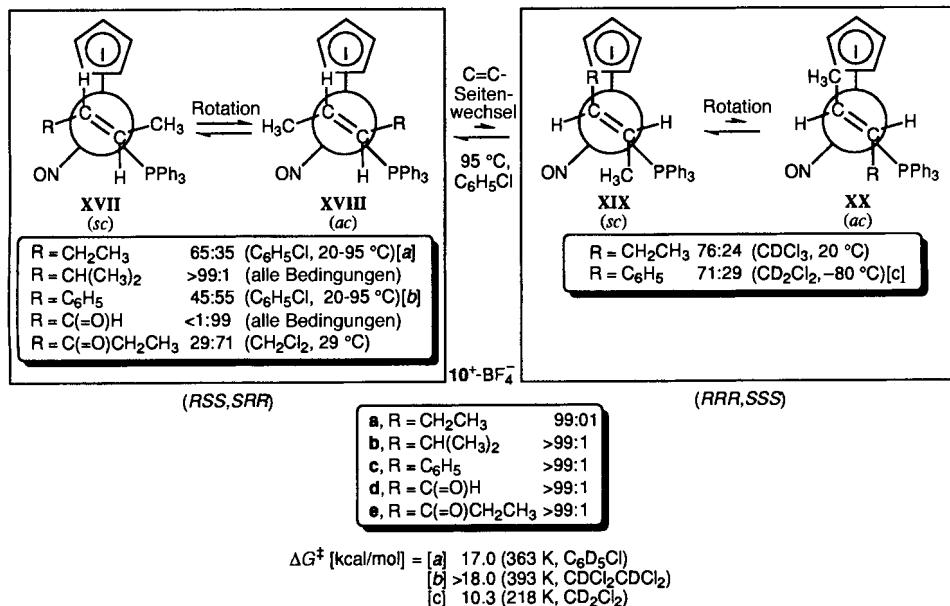
Anders als mit dem Propen- und dem Styrolkomplex **5a**⁺-BF₄⁻ bzw. **5e**⁺-BF₄⁻ ist mit dem α -Methylstyrolkomplex **9c**⁺-BF₄⁻ ein interner Vergleich des relativen Raumanspruchs von Methyl- und Phenylsubstituenten möglich. Wichtig ist, daß jedes durch die Carbokation-stabilisierende Phenylgruppe induzierte „Verrutschen“ der Olefinliganden in beiden Diastereomeren gleich sein sollte. Auch sei hervorgehoben, daß **9c**⁺-BF₄⁻ eine zu **9a, b**⁺-BF₄⁻ entgegengesetzte Bindungsselektivität zeigt, d.h. daß die Methylgruppe bevorzugt in Position a zu liegen kommt. Entweder haben also Phenylgruppen bezüglich der

Positionen a und b eine kleinere effektive Größe als Methylgruppen, oder aber es existiert eine spezielle attraktive Wechselwirkung in Position b.

12. Komplexe von I mit unsymmetrisch substituierten *trans*-Alkenen

12.1. Bindungsdaten

In Schema 11 sind die Daten für drei Methyl/Alkyl- und Methyl/Phenyl-substituierte *trans*-Alkenkomplexe von I (**10a–c**⁺-BF₄⁻) aufgeführt.^[48] Wie im Falle der Komplexe mit symmetrischen *trans*-Alkenen **8**⁺-BF₄⁻ (Schema 9) ist das eine Konfigurations-Diastereomer wesentlich stabiler als das andere (RSS,SRR/RRR,SSS $\geq 99:1$). Allerdings kann nun jedes Konfigurations-Diastereomer zwei Re-(C=C)-Rotamere liefern (**XVII/XVIII**; **XIX/XX**). Die Barriere für deren gegenseitige Umwandlung ist ähnlich hoch wie die für die entsprechenden Isomere von **8**⁺-BF₄⁻. Die anderen in Schema 11 gezeigten Komplexe werden ebenfalls analysiert.



Schema 11. Komplexe von I mit unsymmetrisch substituierten *trans*-Alkenen; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [48, 50].

12.2. Interpretation

Für die stabileren RSS,SRR-Diastereomere von **10a–c**⁺-BF₄⁻ spiegeln die Rotameren-Gleichgewichte (**XVII/XVIII**) den relativen sterischen Raumanspruch in den Positionen a und c wider (vgl. Schema 3-G). In den *trans*-2-Penten- und den *trans*-4-Methyl-2-penten-Komplexen **10a, b**⁺-BF₄⁻ kommt die Methylgruppe bevorzugt in Position a zu liegen. Im Falle von **10a**⁺-BF₄⁻ ist die Selektivität nur mäßig (65:35, CH₃ versus CH₂CH₃), im Falle von **10b**⁺-BF₄⁻ jedoch sehr hoch (> 99:1, CH₃ versus CH(CH₃)₂). Im ersten Fall entspricht das Verhältnis weitgehend der Bindungsselektivität, die man für den Komplex mit dem geminal disubstituierten Alken (**9a**⁺-

BF₄⁻) beobachtet (68:32), bei dem sich die Methyl- und Ethylgruppen auf die Positionen a und b verteilen. Es scheint daher so, als ob die sterische Umgebung der Positionen b und c ähnlich ist.

Der β -Methylstyrolkomplex **10c**⁺-BF₄⁻ zeigt eine umgekehrte Selektivität, wobei die Methylgruppe leicht bevorzugt in Position a und die Phenylgruppe in Position c zu stehen kommt. Wiederum muß daher der Phenylgruppe eine kleinere effektive Größe zugeschrieben werden, falls nicht eine spezielle attraktive Wechselwirkung in Position c involviert ist (z.B. zwischen den Phenylringen des PPh₃-Liganden und dem Phenylring des Alkens).

Bei den weniger stabilen RRR,SSS-Diastereomeren spiegelt sich der relative sterische Raumanspruch der Positionen b und d in den Rotamerengleichgewichten (**XIX/XX**) wider. Die Untersuchung zweier (in ausreichenden Mengen erhalten) Komplexe (**10a, c**⁺-BF₄⁻) ergab, daß die Methylgruppen die (sterisch) engere d-Position leicht bevorzugen. Im Falle von **10c**⁺-BF₄⁻ zeigt die Phenylgruppe nicht mehr eine geringere effektive Größe als die Methylgruppe. Dies deutet darauf hin, daß es in Position b eine besondere anziehende Wechselwirkung geben könnte.

13. Komplexe von I mit unsymmetrisch substituierten *cis*-Alkenen

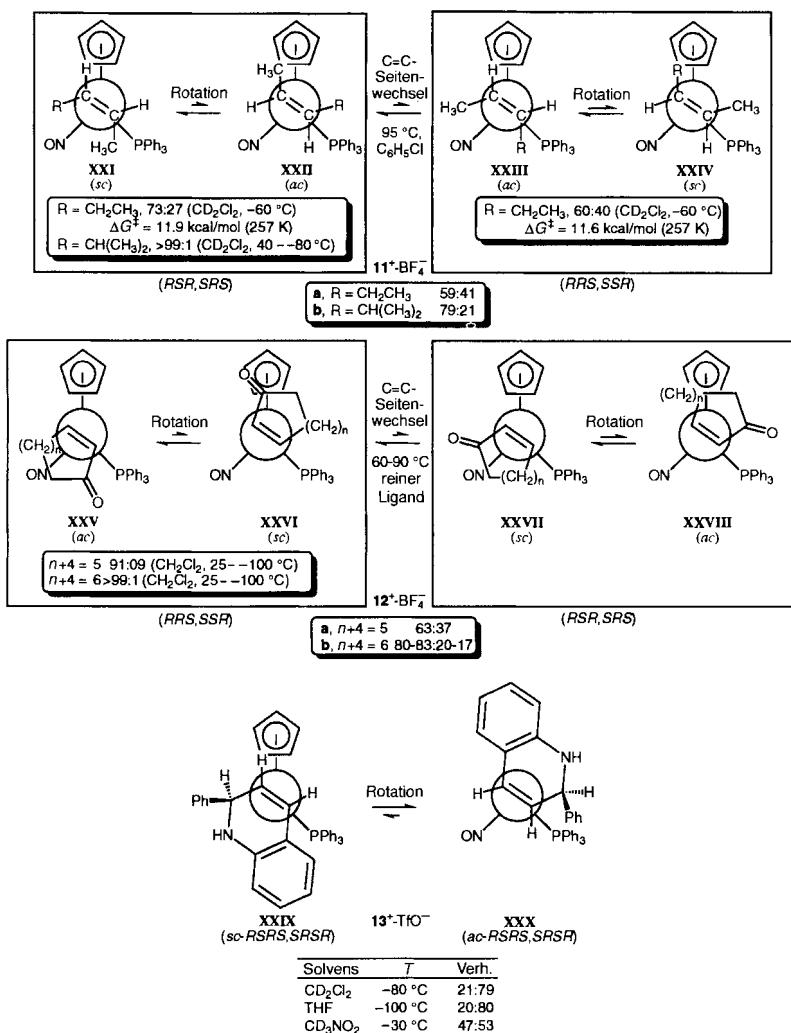
13.1. Bindungsdaten

Die Daten für zwei Methyl/Alkylsubstituierte Alkenkomplexe von I (**11a, b**⁺-BF₄⁻) sind in Schema 12 (oben) gezeigt.^[48] Das eine Konfigurations-Diastereomer ist etwas stabiler als das andere (RSR,SRS/RRS,SSR 59–79:41–21). Für jedes Konfigurations-Diastereomer des *cis*-2-Pentenkomplexes **11a**⁺-BF₄⁻ wurden zwei Re-(C=C)-Rotamere beobachtet (**XXI/XXII**; **XXIII/XXIV**). Die Barrieren zwischen den Rotameren sind mit denen der *cis*-2-Buten- und *cis*-3-Hexenkomplexe **6a, b**⁺-BF₄⁻ vergleichbar. Die anderen in Schema 12

angeführten Komplexe (**12**⁺-BF₄⁻ und **13**⁺-BF₄⁻) werden ebenfalls in Abschnitt 17.2 behandelt.

13.2. Interpretation

In diesem Fall ist es schwierig, die Bindungsgleichgewichte zu analysieren. Betrachtet man zunächst einmal das stabilere RSR,SRS-Diastereomer des *cis*-2-Pentenkomplexes **11a**⁺-BF₄⁻, so passen bei dem Hauptrotamer **XXI** die größeren Ethyl- und die kleineren Methylgruppen in die weniger gehinderte Position a bzw. in die engere Position d. Beim Nebenrotamer **XXII** paßt die größere Ethylgruppe nicht in die etwas engere Posi-



Schema 12. Komplexe von I mit unsymmetrisch substituierten *cis*-Alkenen; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [48, 50, 53].

tion c. Somit ist das **XXI/XXII**-Gleichgewichtsverhältnis (73:27) etwas größer als das im gleichen Lösungsmittel gemessene **XI/XII**-Verhältnis beim *cis*-2-Butenkomplex **6a⁺-BF₄⁻** (70:30).

Umgekehrt passen beim Hauptrotamer des weniger stabilen *RRS,SSR*-Diastereomers von **11a⁺-BF₄⁻** (**XXIII**) die größeren Ethyl- und die kleineren Methylgruppen nicht in die engere Position d bzw. die weniger gehinderte Position a (mismatched Fall). Beim Nebenrotamer **XXIV** paßt die Ethylgruppe in die etwa weitere Position b. Somit ist das **XXIII/XXIV**-Gleichgewichtsverhältnis (60:40) niedriger als das **XI/XII**-Verhältnis bei **6a⁺-BF₄⁻**.

Durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie lassen sich keine Rotamere der Konfigurations-Diastereomere des *cis*-4-Methyl-2-Pentenkomplexes **11b⁺-BF₄⁻** nachweisen. Bei dem stabileren Diastereomer ist dies wohl ein Folge eines erheblich höheren **XXI/XXII**-Gleichgewichtsverhältnisses (im Vergleich zu **11a⁺-BF₄⁻**), das man aufgrund des ausgeprägteren Größenunterschiedes der Isopropyl- und Methylsubstituenten erwarten sollte. Deshalb wurde in Schema 12 ein > 99: < 1-Verhältnis angegeben. Wir vermuten, daß bei dem weniger stabilen Diastereomer das Rotamer **XXIV** dominieren würde. Dies sollte der Fall sein, wenn die Nicht-Methylsubstituenten ausreichend groß sind.

Es ist schwierig, zusätzliche Verallgemeinerungen bezüglich der Bindungsselektivitäten dieser Verbindungsklasse zu machen. Wenn der Nicht-Methyl-C=C-Substituent größer wird, sollte die Bevorzugung von **XXI** gegenüber den drei anderen Isomeren **XXII-XXIV** zunehmen. Mit zwei sehr großen Substituenten ($R_L > R'_L$) sollte jedoch ein zu **XXIV** analoges Isomer das stabilste sein. Dies würde eine Besetzung der Position d (der engsten Position) verhindern. Rezeptoren, die eindeutigere Vorhersagen über die Bindungsselektivitäten von substituierten *cis*-Alkenen ermöglichen, sind weiter unten angeführt.

Das **XXI/XXII/XXIII/XIV**-Gleichgewichtsverhältnis kann für den *cis*-2-Pentenkomplex **11a⁺-BF₄⁻** aus den in Schema 12 angegebenen Daten berechnet werden (43:16:25:16). Diese Werte wurden allerdings auf der Grundlage von Messungen bei deutlich unterschiedlichen Temperaturen erhalten und sollten deshalb nur mit Vorsicht interpretiert werden. Beispielsweise sollte das **XXI/XXII**-Verhältnis mit 45:25 oder 63:37 (normalisiert) die Verteilung der Methyl- und Ethylgruppen auf die Positionen a und d wiedergeben. Das **XXII/XXIV**-Verhältnis wäre analog ein Maß für die Positionen b und c. Die Schemata 10 und 11 liefern jedoch Gleichgewichtskonstanten, die die Verteilung der Methyl- und Ethylgruppen auf die Positionen a/b, a/c und b/d direkt zum Ausdruck bringen. Eine vorsichtige Analyse dieser Daten deutet darauf hin, daß das in Schema 12 errechnete **XXI/XXIII**-Verhältnis zu klein ist. Die kleineren Unstimmigkeiten sind also nicht unerwartet, wenn man die zahlreichen Einschränkungen berücksichtigt, die teils bereits diskutiert wurden und teils weiter unten zur Sprache kommen.

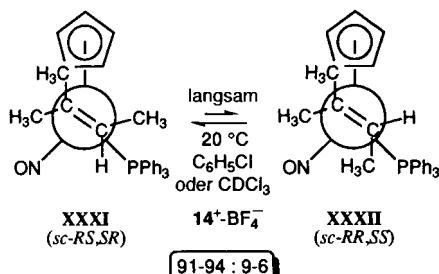
14. Komplexe von I mit trisubstituierten Alkenen

14.1. Bindungsdaten

Komplexe von I mit trisubstituierten Olefinen, die ausschließlich Aryl- oder Alkylsubstituenten tragen, sind wesentlich instabiler. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch bei Alkenkomplexen anderer Metallkomplexfragmente gefunden.^[14a] Deshalb wurde auch nur der in Schema 13 gezeigte 2-Methyl-2-butenskomplex **14⁺-BF₄⁻** untersucht.^[48] Um eine Zersetzung zu vermeiden, wurden die Gleichgewichtseinstellungen über längere Zeiträume bei Raumtemperatur oder darunter verfolgt. Die thermodynamischen Bindungsselektivitäten (*RS,SR/RR,SS*) liegen im Bereich 91–94:6–9.

14.2. Interpretation

Es ist anzunehmen, daß **XXXI** und **XXXII** als die dominierenden Re-(C=C)-Rotamere der beiden Konfigurationsisomere auftreten (Schema 13). Somit ist das *RS,SR/RR,SS*-Gleichge-



Schema 13. Komplexe von I mit trisubstituierten Alkenen; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [48]. Das energiereichere Re-(C=C)-Rotamer ist nicht gezeigt.

wichtsverhältnis ein Ausdruck der relativen sterischen Umgebungen der Positionen c und d und zeigt, daß Position d sterisch sehr viel enger ist. Das etwas größere Gleichgewichtsverhältnis bei dem Propenkomplex **5a**⁺-BF₄⁻ (96:4, Schema 7) deutet darauf hin, daß der sterische Unterschied zwischen den Positionen c und d geringer ist als zwischen den Positionen a und b; dies steht auch im Einklang mit anderen bereits genannten Fakten. Die Daten zeigen weiterhin, daß I immer dann trisubstituierte Alkenkomplexe mit hoher Selektivität bindet, wenn der geminale Substituent, der *trans* zu der CHR-Gruppe steht, größer oder genauso groß wie der andere geminale Substituent ist. Dies ermöglicht es den größeren Gruppen an jedem C=C-Ende die Positionen a und c zu besetzen.

15. 1,3-Dienkomplexe von I

15.1. Bindungsdaten

Unsymmetrisch substituierte 1,3-Diene sind bifunktionelle Lewis-Basen. Es wurden sowohl der *trans*-Piperylen- als auch der Isoprenkomplex von I hergestellt (**5i,j**⁺-BF₄⁻, Schema 7).^[49] In Einklang mit der älteren Literatur^[14a] zeigen die monosubstituierten C=C-Bindungen sehr viel höhere thermodynamische Bindungsaaffinitäten als die disubstituierten C=C-Bindungen (> 99:1 bzw. 97:3). Die enantiofacialen Bindungsselektivitäten (RS,SR/RR,SS) der monosubstituierten C=C-Bindungen betragen 90:10 bzw. 98:2. Diese und andere Liganden mit X=C—C=X-Einheiten können auch als s-cis/s-trans-Isomerengemische vorliegen. Solche Gleichgewichte spielen bei vielen enantioselektiven Synthesen eine wichtige Rolle, und es ist gelegentlich möglich, das Hauptisomer anhand spektroskopischer Daten zu identifizieren.^[49]

15.2. Interpretation

Der *trans*-Piperylen- und der Styrolkomplex **5i**⁺-BF₄⁻ bzw. **5e**⁺-BF₄⁻ zeigen gleiche Bindungsselektivitäten (RS,SR/RR,SS 90:10). In beiden Fällen ist der C=C-Substituent sp²-hybridisiert. Die Alkenkomplexe **5a-d**⁺-BF₄⁻ hingegen, die sp³-hybridisierte C=C-Substituenten tragen, zeigen höhere Selektivitäten. Folglich könnte man dem sp²-hybridisierten C=C-Substituenten einen kleineren effektiven Raumanspruch zuschreiben. Es könnten jedoch auch anziehende Cyclopentadienyl-C—H ··· π-Wechselwirkungen^[44] in den RR,SS-Diastereomeren von **5e,i**⁺ BF₄⁻ involviert sein.

Wie Abbildung 3 zeigt, ist im kristallinen (RS,SR)-**5i**⁺-BF₄⁻ die Re—CH₂-Bindung kürzer als die Re—CHR-Bindung [2.16(1) gegenüber 2.23(1) Å]. Das resultierende Slippage (16.4 %) ist das größte, das für einen Komplex mit monosubstituierten Alkenen je gemessen wurde. Auch dies könnte zu der verminderten Bindungsselektivität beitragen. Beide Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen sind jedoch gleich lang, oder kürzer als die entsprechenden Bindungen der anderen Alkenkomplexe in Abbildung 3. Dies sollte an und für sich die Bindungsselektivität erhöhen, ganz im Gegensatz zu dem beobachteten Trend. Die verkürzten Bindungen könnten von der größeren π-Basizität und π-Acidität der 1,3-Diene herrühren, wie es durch die einfache Hückel-π-MO-Theorie vorhergesagt wird.

Wenn der unverzweigte 1-Propenyl-C=C-Substituent in **5i**⁺-BF₄⁻ durch den α-verzweigten 2-Propenylsubstituenten des Isoprenkomplexes **5j**⁺-BF₄⁻ ersetzt wird, steigt die Bindungsselektivität auf 98:2 (Schema 7). Dieses Verhältnis ist jedoch immer noch kleiner als das des Isopropylethylenkomplexes **5f**⁺-BF₄⁻ (> 99:1), der einen α-verzweigten, aber sp³-hybridisierten C=C-Substituenten trägt.

16. Komplexe von I mit anderen monosubstituierten Alkenen (R = C(=O)X)

16.1. Bindungsdaten

Ungesättigte Carbonylverbindungen wie Enale und Enone sind heterobifunktionale Lewis-Basen. Interessanterweise sind die Carbonylgruppen in allen bis heute untersuchten Fällen gegenüber dem Dichlormethankomplex **2**⁺-BF₄⁻ wesentlich nucleophil.^[50] Deshalb entstehen als kinetische Produkte ausschließlich die O=C-Addukte von I. Bei höheren Temperaturen erfolgt jedoch die Isomerisierung zu den C=C-Addukten. Bei allen Liganden, mit Ausnahme der Cycloalkenone, liegen im Gleichgewicht nur noch C=C-Addukte vor. Somit unterscheiden sich die kinetischen und thermodynamischen Bindungsselektivitäten vollkommen. Obwohl die Grundlagen dieser Phänomene hier nicht diskutiert werden sollen,^[51] sei erwähnt, daß der Stabilitätstrend bei Übergangsmetall-Lewis-Säuren, die stärkere π-Donoren sind, noch ausgeprägter ist.^[51b] Auf jeden Fall wurden die Bindungsselektivitäten von fünf Komplexen mit monosubstituierten Alkenen mit C(=O) X-Substituenten gemessen (**5k-o**⁺-X⁻, Schema 7).^[36, 50]

16.2. Interpretation

Die drei Komplexe **5l**, **m**⁺-BF₄⁻ und **5n**⁺-PF₆⁻ mit α,β-ungesättigten Ketonen zeigen Bindungsselektivitäten von 94–96:6–4 (RS,SR/RR,SS).^[36, 50] Im Einklang mit in Abschnitt 15 und 16 erwähnten Ergebnissen scheinen diese Selektivitäten etwas niedriger zu sein als die der Komplexe von Alkenen mit einem sp³-hybridisierten C=C-Substituenten vergleichbarer Größe. Der Esterkomplex **5o**⁺-PF₆⁻ zeigt die niedrigste Bindungsselektivität in dieser Reihe (93:7).

Merkwürdigerweise ist (RS,SR)-**5o**⁺-PF₆⁻ der einzige Komplex von I mit monosubstituierten Alkenen, für den Re-(C=C)-Rotamere beobachtet werden konnten,^[36] aber wie erwartet ist

das Gleichgewichtsverhältnis hoch (**VII/IX** 93:7; Schema 6). In Anbetracht der geringen effektiven Größe des Ethoxycarbonyl-C=C-Substituenten ist dieses Verhältnis bei Komplexen mit anderen monosubstituierten Alkenen (*RS,SR*-) **5⁺-X⁻**, wahrscheinlich wesentlich größer. Überraschenderweise koaleszieren die NMR-Signale nicht, selbst wenn die Spektren bei 160 °C (CHCl₂/CHCl₂) aufgenommen werden. Dies grenzt den ΔG^\ddagger -Wert für die Re-(C=C)-Rotation auf $\geq 21.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (433 K) ein. Da sich bei beiden Isomeren charakteristische J_{HP} - und J_{CP} -Werte sowohl für die ¹H- als auch für die ¹³C-NMR-Signale von =CH ergeben (siehe IV, Abb. 2), sind die Zuordnungen eindeutig. Die hohe Barriere wird zunächst einmal dem elektronenziehenden Charakter der Ethoxycarbonylgruppe zugeschrieben – vergleichbar mit dem Einfluß der Chloratome im *cis*-1,2-Dichlorethylenkomplex **6d⁺-BF₄⁻** (Schema 8). Das normalisierte Gleichgewichtsverhältnis der drei beobachtbaren Isomere (**VII/VIII/IX** 86:7:7; Schema 6) deutet darauf hin, daß die sterische Situation in den Positionen b und c ähnlich ist.

Interessanterweise zeigt der Acroleinkomplex **5k⁺-BF₄⁻**, der den kleinsten C=C-Substituenten in dieser Serie von Verbindungen trägt, die höchste Bindungsselektivität (> 99:<1).^[50, 52] Obwohl es keine einfache Erklärung gibt, spielt ein elektronischer Effekt mit Sicherheit eine Rolle. Auch die Verbindungen **5k-o⁺-X⁻** können bezüglich der zentralen O=C-C=C-Bindung als *s-cis/s-trans*-Isomerengemisch vorliegen. Vielleicht können diese Gleichgewichte, die von der Natur der C(=O)X-Gruppe abhängig sind, die *RS,SR/RR,SS*-Verhältnisse beeinflussen.

17. Komplexe von I mit anderen Alkenen mit ungesättigten Substituenten

17.1. Komplexe mit *trans*-disubstituierten Alkenen

Die Daten zweier Komplexe mit *trans*-Methyl- und C(=O)X-Substituenten (X = H, CH₂CH₃) **10d, e⁺-BF₄⁻** sind in Schema 11 angegeben.^[50] Wie man es auch für die anderen *trans*-Alkenkomplexe beobachtet, ist das eine Konfigurationsisomer wesentlich stabiler als das andere (*RSS,SRR/RRR,SSS* ≥ 99:1). Das Rotamerengleichgewicht (**XVII/XVIII**) zeigt, daß die C(=O)H-Einheit im Crotonaldehydkomplex **10d⁺-BF₄⁻** eine sehr viel geringere effektive Größe hat als eine Methylgruppe; und auch die C(=O)CH₂CH₃-Einheit von **10e⁺-BF₄⁻** ist etwas kleiner als eine Methylgruppe. Interessanterweise kristallisiert die letztgenannte Verbindung in Form des weniger stabilen Re-(C=C)-Rotamers (Abb. 3).

17.2. Komplexe mit *cis*-disubstituierten Alkenen

Die Daten der Cycloalkenonkomplexe **12a,b⁺-BF₄⁻** sind in Schema 12 (Mitte) aufgeführt.^[50] Es wurden zwei Konfigurations-Diastereomere beobachtet, bei allerdings nur mäßigen Gleichgewichtsverhältnissen (*RRS,SSR/RSR,SRS* 63–83:37–17), die denen der Komplexe mit unsymmetrisch substituierten *cis*-Alkenen, **11a,b⁺-BF₄⁻**, ähneln. Bei dem stabileren Konfigurations-Diastereomer sind diejenigen Re-(C=C)-Rotamere sta-

biler, die den kleineren Carbonyl-C=C-Substituenten in die *syn*-Position bezüglich des PPh₃-Liganden lenken.

Im Zusammenhang mit einem anderen Projekt wurde ein Addukt von **I** mit einem 1,2-Dihydrochinolinliganden (*RSRS,SRSR*-) **13⁺-TFO⁻** hergestellt (Schema 12, unten) und kristallographisch charakterisiert (Abb. 3).^[53] Bei dieser Verbindung war die relative Stabilität der beiden Re-(C=C)-Rotamere genau umgekehrt wie bei den anderen *cis*-Alkenkomplexen (**XXX > XXXI**). Ferner wichen das in CD₃NO₂ bestimmte Gleichgewichtsverhältnis deutlich von dem in CD₂Cl₂ oder THF gemessenen ab. Offensichtlich werden die beiden großen C=C-Substituenten am besten in den Zwischenräumen b und c untergebracht. Außerdem besteht die Möglichkeit einer anziehenden Cyclopentadienyl-C—H · · · π-Wechselwirkung^[44] unter Einbeziehung des Aryl-C=C-Substituenten in **XXX**.

17.3. Komplexe mit Allenen

Es wurden mehrere Allenkomplexe von **I** hergestellt.^[54] Für das einfachste prochirale Allen H₂C=C=CHCH₃ beobachtet man eine sehr hohe Bindungsselektivität zugunsten einer der beiden diastereotopen Seite der unsubstituierten H₂C=C-Einheit. Auch diese etwas komplizierteren Gleichgewichte lassen sich unter Erweiterung unserer Bindungsmodelle analysieren.^[54]

18. Eine genauere Betrachtung der sterischen Eigenschaften der Lewis-Säure I

Die in den vorangegangenen Abschnitten erwähnten Bindungsdaten für Alkenkomplexe der Verbindung **I** ermöglichen eine detaillierte Beschreibung der relativen sterischen Umgebungen der Positionen a–d. Es ist jedoch aufschlußreich, zuvor noch einmal kurz die wesentlichsten Annahmen und Näherungen herauszuarbeiten. Als erstes soll die kristallographische Analyse der Frage, wie **I** auf verschiedene Typen von Alkenliganden reagiert, behandelt werden.

Abbildung 4 zeigt oben und in der Mitte die Strukturen der Kationen der diastereomeren Styrolkomplexe (*RS,SR*-) **5e⁺-BF₄⁻** bzw. (*RR,SS*-) **5e⁺-BF₄⁻** (siehe auch Abb. 3 und VII, VIII in Schema 7).^[55] Die elfatomigen Einheiten ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(NO)}$ (PPh₃) (C=C) in den beiden Strukturen lassen sich praktisch zur Deckung bringen (Abb. 4 unten). Somit besteht der einzige signifikante Unterschied in der Position des Phenyl-C=C-Substituenten. Der Rückbiegungswinkel und der Re—CH—C₆H₅-Bindungswinkel in (*RR,SS*-) **5e⁺-BF₄⁻** sind nur wenig größer als in (*RS,SR*-) **5e⁺-BF₄⁻** (19.4° gegenüber 15.4° bzw. 120.1(5)° gegenüber 116.8(6)°). Dies legt die Annahme repulsiver, sterischer Phenyl/Cyclopentadienyl-Wechselwirkungen in (*RR,SS*-) **5e⁺-BF₄⁻** nahe. Wenn die Struktur jedoch auf einem stereoskopischen Bildschirm dargestellt wird, mit den Atomen als Kugeln mit van-der-Waals-Radien, so ist die räumliche Überlappung von Phenyl- und Cyclopentadienylgruppe gering. Daher ist der aus dem 90:10-Gleichgewichtsverhältnis bei 100 °C berechnete ΔG -Wert (1.64 kcal mol⁻¹) durchaus vernünftig.

Abbildung 5 zeigt die Strukturen der Kationen des *cis*-2-Butenkomplexes (*RSR,SRS*-) **6a⁺-BF₄⁻** und des *trans*-2-Buten-

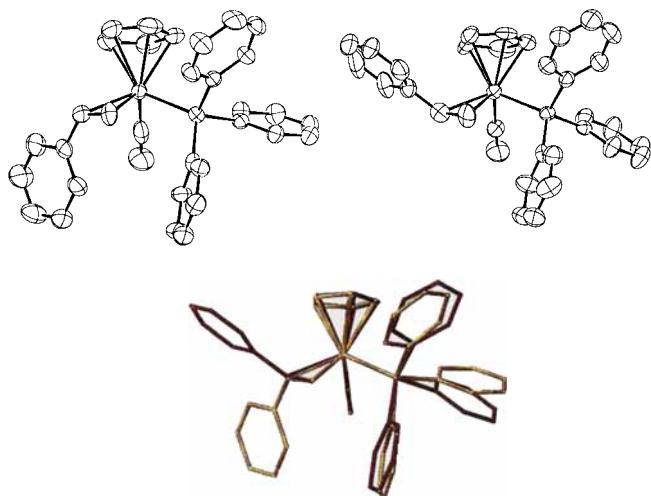


Abb. 4. Strukturen der Kationen von Styrolkomplexen (*RS,SR*)-**5e**⁺-BF₄⁻ (oben links), (*RR,SS*)-**5e**⁺-BF₄⁻ (oben rechts) und eine Überlagerung (unten).

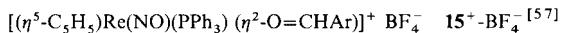
komplexes (*RSS,SRR*)-**8a**⁺-BF₄⁻ (Abb. 3 und **XI**, **XIII** in Schema 8–9).^[45] Prinzipiell unterscheiden sich diese Komplexe nur in der Position eines Methyl-C=C-Substituenten – die sich aber in den sterisch engeren Positionen c bzw. d befinden. Dementsprechend ist auch die Struktur des Fragmentes I in den Komplexen deutlich unterschiedlich (siehe Abb. 5 unten). Insbesondere scheint die Konformation des PPh₃-Liganden von der Methylgruppe in Position c beeinflußt zu werden, wobei sich der am nächsten liegende Phenylring im Uhrzeigersinn wendet. Ein Phenylring (in Abb. 4 nach unten zeigend) reagiert auf die Methylgruppe in Position c genau entgegengesetzt. Interessanterweise nehmen die Cyclopentadienylliganden orthogonale Konformationen ein (Abb. 5, unten), die sich durch eine Dre-

hung von ca. 36° (360°:10) um die Rhenium-Cyclopentadienyl-Zentralachse voneinander unterscheiden.

Die PPh₃-Liganden haben eine „Propellerchiralität“.^[56] Dieses zusätzliche stereogene Element erzeugt noch einen weiteren Satz von Diastereomeren. Diese Diastereomere gehen normalerweise in Lösung sehr schnell ineinander über, und die Gleichgewichtsverhältnisse sind für strukturell ähnliche Ligandentypen durchaus vergleichbar. Meistens kristallisiert jedoch nur eine Form des PPh₃-Rotors. Die beiden Strukturen in Abbildung 4 und 5 zeigen jeweils die gleiche Propellerchiralität, allerdings ist der Helixsinn in Abbildung 5 entgegengesetzt. Der Allylbenzol- und der Piperylenkomplex (*RR,SS*)-**5c**⁺-PF₆⁻ bzw. (*RS,SR*)-**5i**⁺-BF₄⁻ kristallisieren ebenfalls mit der in Abbildung 4 gezeigten Propellerchiralität, die anderen Alkenkomplexe in Abbildung 3 kristallisieren hingegen wie die in Abbildung 5. Es gibt keinen augenfälligen Zusammenhang zwischen dem Alkentyp und dem Helixsinn der PPh₃-Chiralität. Allerdings scheint dieser Freiheitsgrad auch nicht in der Lage zu sein, die Reihenfolge der sterischen Enge irgendeines Positionspaars (a–d) umzukehren. Er bleibt jedoch Ursache für nichtideales Verhalten und könnte bei einigen Trends bezüglich Phenyl- oder anderer ungesättigter C=C-Substituenten in den Positionen c und d eine Rolle spielen.

19. Komplexe von I mit aromatischen Aldehyden: elektronische Effekte

Aldehyde und monosubstituierte Alkene unterscheiden sich nur an einem X=C-Ende (X=O statt H₂C) und sind näherungsweise „isoster“. Entsprechend gibt es von aromatischen Aldehydkomplexen des Typs **15** Konfigurations-Diastereomere und



Re-(X=C)-Rotamere, wie bei den Komplexen **5**⁺-BF₄⁻ mit monosubstituierten Alkenen (Schema 6). Auch die Gleichgewichtskonstanten sind ähnlich. Allerdings lagern sich die Diastereomere von **15**⁺-BF₄⁻ bereits unterhalb von Raumtemperatur sehr schnell ineinander um. Die Isomerisierung verläuft über σ -Komplex-Zwischenstufen, eine Art von Energieminimum, das für die Alkenkomplexe **5**⁺-BF₄⁻ nicht möglich ist.^[58] Im Falle des *para*-Methoxybenzaldehydes ist sogar das σ -Isomer bei Raumtemperatur das stabilere.

Unter Standardbedingungen (0.00071 M, CH₂Cl₂, 173 oder 183 K) zeigen die Komplexe **15a–g**⁺-BF₄⁻ die in Schema 14 zusammengestellten Bindungsselektivitäten (*RS,SR/RR,SS* oder **XXXIII/XXXIV**).^[59] Offensichtlich gibt es einen deutlichen elektronischen Effekt. Elektronenziehende Arylsubstituenten, die die π -Acidität verstärken, führen zu höheren Selektivitäten (bis zu 97:3). Im Gegensatz dazu bewirken elektronenschiebende Arylsubstituenten, die die π -Acidität verringern und die σ -Basizität verstärken, niedrigere Selektivitäten (mindestens 73:27). Die Hammett-Diagramme sind linear, mit ρ -Werten von 0.60 (183 K) und 0.46 (173 K).

Mit einem gewissen Optimismus dachten wir, daß sich diese elektronischen Effekte auf eine einfache, nur einen Parameter betreffende, strukturelle Erklärung zurückführen lassen. Speziell könnte der Abstand zwischen dem Rhenium- und dem

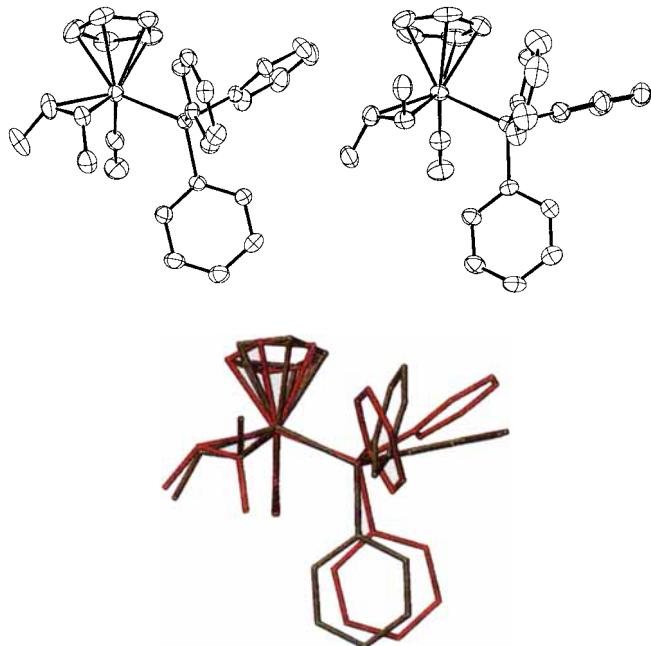
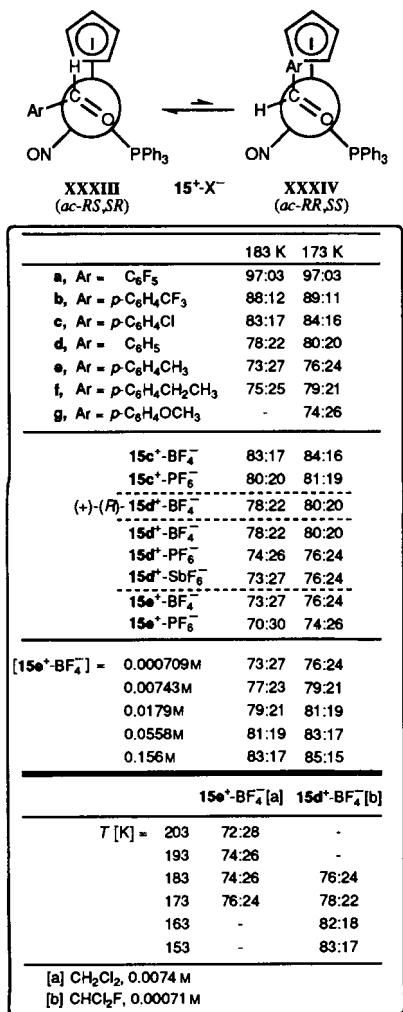


Abb. 5. Strukturen der Kationen des *cis*-2-Butenkomplexes (*RSR,SRS*)-**6a**⁺-BF₄⁻ (oben links), des *trans*-2-Butenkomplexes (*RSS,SRR*)-**8a**⁺-BF₄⁻ (oben rechts) und eine Überlagerung (unten).



Schema 14. Komplexe von **I** mit aromatischen Aldehyden; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [59]. Ar = Aryl.

Kohlenstoff-Stereozentrum in Addukten der stärker π -acidischen Aldehyde kleiner werden.^[60] Dies würde die destabilisierenden sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Cyclopentadienyl-liganden und den Arylgruppen bei den (*RR,SS*)-Diastereomeren (**XXXIV**) verstärken und zu höheren *RS,SR/RR,SS*-Verhältnissen und einer stärkeren chiralen Erkennung führen, als es beobachtet wurde. Die Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen wären in den beiden Diastereomeren nicht notwendigerweise gleich lang, sie würden sich jedoch bei Variation der Substituenten in ähnlicher Weise verändern. Bei dem diastereomeren Styrolkomplex **5e⁺-BF₄⁻** (Abb. 3 und 4) schwanken die Bindungslängen nur geringfügig [2.258(9) gegenüber 2.284(7) Å].

Demgemäß wurden die Strukturen von fünf Komplexen im Kristall bei Raum- und/oder niedriger Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 zusammengefaßt. Alle Verbindungen kristallisieren in Form des stabileren (*RS,SR*)-Diastereomers. Die Längen der Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen sind in Abbildung 7 gegen die *RS,SR/RR,SS*-Verhältnisse aufgetragen. In dem Maße, in dem sich die Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen von 2.199(6)–2.184(5) Å [(*RS,SR*)-**15f⁺-PF₆⁻**] auf 2.161(9)–2.157(5) Å [(*RS,SR*)-**15a⁺-PF₆⁻**] verkürzen, nehmen die Bindungsselektivitäten stetig von 75–79:25–21 (**15f⁺-BF₄⁻**, 183 oder 173 K) bis auf 97:3 (**15a⁺-BF₄⁻**) zu. Abbildung 7 kann

als eine „kristallographische Landkarte“ eines chiralen Erkennungsereignisses angesehen werden. Im Sinne des üblicherweise angewandten „drei-esd“-Kriteriums, unterscheiden sich die Bindungslängen benachbarter Verbindungspaare in Abbildung 7 nicht signifikant. Es gibt jedoch eine statistisch exakte Gesamtkorrelation mit den *RS,SR/RR,SS*-Verhältnissen (χ^2 -Test).^[59]

Die bei Raumtemperatur ermittelten Strukturen sind in Abbildung 8 übereinandergelegt. Obwohl es einige erkennbare Variationen gibt, lassen sich die Positionen der zehn Atome der ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Re(NO)(PPh₃)(O=C)-Fragmente nahezu perfekt zur Deckung bringen. Abbildung 6 zeigt, daß die Rückbiegungswinkel (20.5–17.4°) und die O=C—C=C-Torsionswinkel (165° bis 177° und –14° bis –3°) ebenfalls ähnlich sind, ein Hinweis auf vergleichbare Arylgruppen-Konformationen. In allen Fällen sind die Rhenium-Sauerstoff-Bindungen [2.083(5)–2.046(3) Å] kürzer als die Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen [2.199(6)–2.157(5) Å]. Dies zeigt die größere Affinität des elektronegativeren Sauerstoffatoms gegenüber dem elektropositiven Rheniumatom sowie die stärkere Fähigkeit des Kohlenstoffatoms, eine positive Partialladung zu stabilisieren. Obwohl die Slippage-Werte (20–33 %) größer sind als bei den Komplexen mono-substituierter Alkene (1–16 %; Abb. 3), sind die Rhenium-Kohlenstoff-Abstände insgesamt kürzer.

Abbildung 8 zeigt ferner, daß (*RS,SR*)-**15a–d, f⁺-X⁻** mit zwei PPh₃-Liganden-Konformationen kristallisieren. Diese haben entgegengesetzte Propellerchiralität. Merkwürdigerweise unterscheiden sich die Konformationen des *p*-Trifluormethylbenzaldehyd- und des *para*-Chlorbenzaldehydkomplexes (*RS,SR*)-**15b,c⁺-PF₆⁻** von allen anderen Aldehyd-, Thioaldehyd- und Selenoaldehydkomplexen von **I**, die strukturell charakterisiert wurden (siehe Abschnitt 2.1). Wir gehen jedoch davon aus, daß die Gleichgewichtsverhältnisse von Propeller-Diastereomeren für alle Verbindungen in Lösung ähnlich sind, und wir vermuten, daß die unterschiedlichen Propellerchiralitäten dazu führen können, daß die ansonsten monotonen Trends einiger der in Abbildung 6 angeführten geometrischen Parameter durchbrochen werden. Man hätte beispielsweise erwartet, daß die Sauerstoff-Kohlenstoff- und die Rhenium-Sauerstoff-Bindungslängen sowie die Winkel der Re-(X=C)-Ebenen mit den Rhenium-Phosphor-Bindungen mit der π -Acidität der Aldehydliganden zu korrelieren sind. Diese Merkmale betreffen jedoch das Aldehyd-Sauerstoffatom, das benachbart zum PPh₃-Liganden ist und vielleicht etwas durch die Propellerchiralität beeinflußt wird. Es wurden auch noch weitere Faktoren diskutiert^[59b], die möglicherweise beteiligt sein könnten.

Da die Konfigurations-Diastereomere der Komplexe **15⁺-X⁻** leichter äquilibrieren können als die entsprechenden Diastereomere der Alkenkomplexe **5⁺-X⁻**, wurde der Einfluß von anderen Variablen untersucht. Wie in Schema 14 gezeigt, nehmen die Bindungsselektivitäten mit abnehmenden Temperaturen etwas zu, was man intuitiv auch erwarten würde. Die Selektivitäten hängen auch etwas vom Gegenanion ab (BF₄⁻ > PF₆⁻ > SbF₆⁻). Dies belegt, daß die chirale Erkennung durch Spezies beeinflußt werden kann, die formal außerhalb des Lewis-Säure-/Lewis-Base-Paares liegen. In den Kristallstrukturen findet man jedoch keine engen Kontakte zwischen den Anionen und Kationen. Deutliche Gegenanion-Einflüsse wurden bei Addukten aus chiralen Ammoniumsalzen und chiralen Kronenethern beobachtet.^[61]

| | | | | | |
|--|---------------------|--|---------------------|--|---------------------|
| <p><i>(RS,SR)-15a⁺·PF₆⁻</i></p> | | <p><i>(RS,SR)-15b⁺·PF₆⁻</i></p> | | <p><i>(RS,SR)-15c⁺·PF₆⁻</i></p> | |
| <i>T</i> [°C] | -80 | 16 | 16 | -125 | 16 |
| Slippage | 20.6% | 20.1% | 28.0% | 29.9% | 30.9% |
| Winkel zwischen Re-(O=C)-Ebene und Re-P-Bindung | 2.5° | 1.9° | 17.2° | 20.0° | 19.7° |
| C-Ar-Rückbiegungswinkel | 20.5° | 20.2° | 19.2° | 19.3° | 20.0° |
| O=C-C= C Torsionswinkel | 168.5(4)°, -6.3(7)° | 169.0(7)°, -6.7(11)° | 173.8(5)°, -2.5(8)° | 171.9(4)°, -3.3(6)° | 171.6(5)°, -4.0(7)° |

| | | | | |
|---|---------------------|--|----------------------|------------------------|
| <p><i>(RS,SR)-15d⁺·SbF₆⁻</i></p> | | <p><i>(RS,SR)-15f⁺·PF₆⁻</i></p> | | |
| <i>T</i> [°C] | -80 | 16 | -80 | 16 |
| Slippage | 30.7% | 31.6% | 29.5% | 33.0% |
| Winkel zwischen Re-(O=C)-Ebene und Re-P-Bindung | 12.8° | 13.2° | 6.6° | 6.0° |
| C-Ar-Rückbiegungswinkel | 17.5° | 17.4° | 17.5° | 17.4° |
| O=C-C= C Torsionswinkel | 176.0(6)°, -5.1(9)° | 177.0(13)°, -5.3(21)° | 164.9(5)°, -13.7(8)° | 166.6(12)°, -12.3(19)° |

Abb. 6. Wesentliche Strukturparameter von Komplexen von I mit aromatischen Aldehyden [59].

Ganz unerwartet erwiesen sich die Bindungsselektivitäten als stark konzentrationsabhängig (Schema 14). Eine denkbare Erklärung läge in der Bildung von Aggregaten bei konzentrierten Lösungen. Racemische und enantiomerreine Proben des Benzaldehydkomplexes $15\text{d}^+\cdot\text{BF}_4^-$, die unterschiedliche Aggregate bilden sollten, führen jedoch zu identischen Diastereomeren-Verhältnissen. Ferner wird die Polarität des Lösungsmittels mit zunehmender Konzentration immer stärker durch die gelöste Substanz beeinflusst. Unglücklicherweise steht zur

Messung von Diastereomeren-Verhältnissen nur eine kleine Auswahl von Lösungsmitteln (alle chloriert) zur Verfügung, bedingt durch eine Kombination von Schmelzpunktsbegrenzung, Unlöslichkeit (Ether, Kohlenwasserstoffe) und Reaktivität (2-Propanol). All diese Parameter bedürfen weiterer Untersuchungen und Interpretation, insbesondere hinsichtlich des Wunsches, exakt vergleichbare Bindungsdaten für die verschiedenen Typen von Übergangsmetall-Lewis-Säuren zu erhalten.

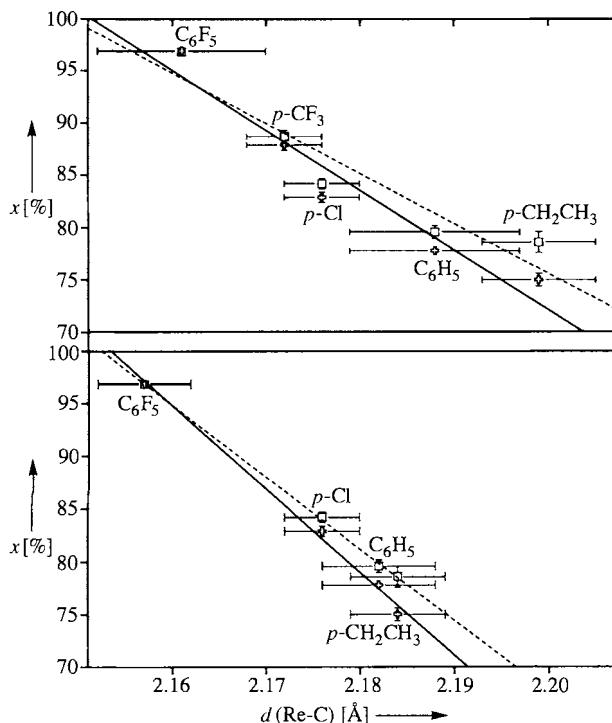


Abb. 7. Eine kristallographische „Landkarte“ der chiralen Erkennung in den Komplexen **15a–d, f⁺-X⁻**. Auf der Ordinate ist der Anteil an (*RS,SR*)-Diastereomeren in Mol-% aufgetragen, auf der Abszisse der Re-C-Abstand. Dieser wurde aus Kristallstrukturanalysen bei 16 °C (oben) und bei tiefen Temperaturen (unten) erhalten. Die Fehlerbalken entsprechen 1 σ. Die Lösungsgleichgewichte wurden bei 173 K (-----) und bei 183 K (—) gemessen.



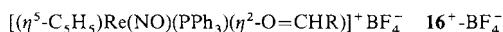
Abb. 8. Eine Überlagerung der in Abbildung 6 gezeigten Strukturen der kationischen Komplexe aromatischer Aldehyde.

Überraschenderweise gibt es bisher nur sehr wenige Untersuchungen über elektronische Effekte bei der chiralen Erkennung.^[61] Kürzlich wurde mehrfach über faszinierende elektro-nische Effekte bei übergangsmetallvermittelten enantioselektiven Synthesen berichtet.^[62] In den meisten Fällen versteht man die mechanistischen Grundlagen der beobachteten Trends nur schlecht. Unserer Meinung nach belegen die hier präsentierten Daten erstmals einen elektronischen Effekt, der im Zusammenhang mit einem gängigen Schritt metallkatalysierter enantioselektiver Reaktionen (π -Komplexierung) eine Rolle spielt und leicht und intuitiv interpretiert werden kann.^[60] Diese Erkenntnisse ermöglichen die allgemeine Voraussage, daß eine bessere chirale Erkennung stattfindet, wenn die π -Acidität des Liganden oder die π -Basizität des Metallkomplexfragmentes erhöht ist. Unseres Wissens ist dies ein neuer Ansatz zur Optimierung

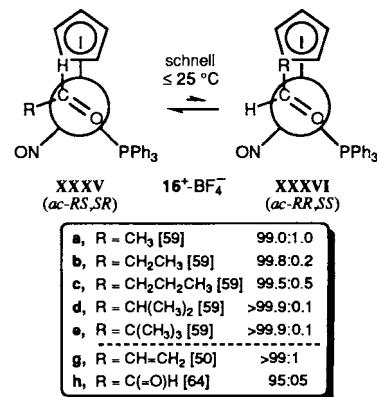
von chiralen Rezeptoren, die normalerweise auf Basis rein sterischer Überlegungen konzipiert und anschließend modifiziert werden.

20. Komplexe von I mit aliphatischen Aldehyden

Die Bindungsselektivitäten der Komplexe von I mit aliphatischen Aldehyden **16⁺-BF₄⁻**^[63] sind besonders schwer zu bestim-



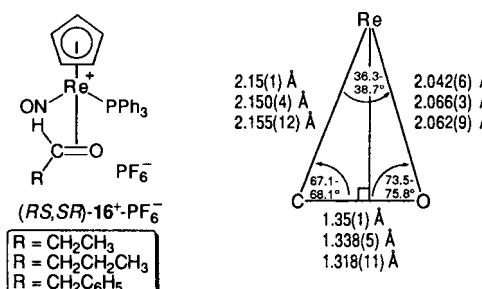
men. Im Falle niedriger NMR-Dekooaleszenztemperaturen sind die Messungen kompliziert, und außerdem sind nur sehr geringe Anteile des weniger stabilen (*RR,SS*)-Diastereomers im Gleichgewicht vorhanden. Die bis heute gewonnenen Daten (Schema 15)^[59b] bestätigen den erwarteten sterischen Einfluß auf die Bindungsselektivitäten, wobei die *RS,SR/RR,SS* (**XXXV/XXXVI**)-Verhältnisse von 99.0:1.0 für den Acetaldehydkomplex **16a⁺-BF₄⁻** (unsubstituiertes α -Kohlenstoffatom) über 99.8–99.5:0.2–0.5 für die Propionaldehyd- und Butyraldehydkomplexe **16b, c⁺-BF₄⁻** (keine Verzweigung an α -Kohlenstoffatom) auf >99.9:0.1 für die Isobutyraldehyd- und Pivalaldehydkomplexe **16d, e⁺-BF₄⁻** (Verzweigung am α -Kohlenstoffatom) steigen. Propionaldehyd scheint jedoch ein höheres Diastereomerenverhältnis als Butyraldehyd zu liefern.



Schema 15. Komplexe von I mit aliphatischen und anderen Aldehyden; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten.

Ungeachtet dessen binden aliphatische Aldehyde an I sehr viel selektiver als aromatische Aldehyde. Die Strukturen der Acetaldehyd-, Propion- und Phenylacetaldehydkomplexe (*RS,SR*)-**16b, c, f⁺-PF₆⁻** im Kristall wurden bestimmt.^[63] Die Strukturen sind sehr ähnlich, was durch die tabellarischen Daten und die Strukturüberlagerungen in Abbildung 9 illustriert wird. Die Konformationen der PPh₃-Liganden kommen denen in den Komplexen (*RS,SR*)-**15a, d, f⁺-X⁻** in Abbildung 6 nahe. Die Abstände zwischen den Rhenium- und Kohlenstoff-Stereozentren betragen 2.15(1) bis 2.155(12) Å. Diese Werte wurden durch drei unabhängige Bestimmungen ermittelt und ermöglichen es, eine „durchschnittliche“ Rhenium-Kohlenstoff-Bindungslänge von 2.15 Å anzugeben, die statistisch kürzer als in den Komplexen der aromatischen Aldehyde ist. Wenn man diesen Wert auf der „kristallographischen Landkarte“ (Abb. 7) extrapoliert, so würde man eine >99:1 *RS,SR/RR,SS*-Gleichgewichtsmischung voraussagen.

Obwohl diese Korrelation eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt, gibt es Hinweise darauf, daß diese Übereinstimmung rein zufällig ist. Beispielsweise zeigen die Strukturen der Alkenkomplexe in Abbildung 3 keinerlei erkennbare



| | |
|---|--------------------------------------|
| Slippage | 24% / 20% / 23% |
| O=C-Bindung | 1.35(1) Å / 1.338(5) Å / 1.318(11) Å |
| Winkel zwischen der Re-(O=C)-Ebene und der Re-P-Bindung | 17.0° / 20.5° / 22.8° |
| C-R-Rückbiegungswinkel | 19.2° / 19.3° / 19.0° |
| O=C-C-R Torsionswinkel | 76.8(16)° / 77.2(6)° / 94.5° |

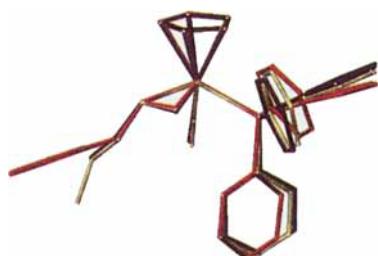


Abb. 9. Zusammenfassung der kristallographischen Daten für die Komplexe von I mit aliphatischen Aldehyden [63].

Trend der Bindungslängen. In den Styrol- und Piperylenkomplexen (RS,SR)-5e⁺-BF₄⁻ und (RR,SS)-5e⁺-BF₄⁻ bzw. (RS,SR)-5i⁺-BF₄⁻, die in Lösung niedrigere Bindungsselektivitäten aufweisen, sind die Rhenium-Kohlenstoff-Bindungen nicht länger als in den Isopropylethylen- und Allylbenzolkomplexen (RS,SR)-5f⁺-BF₄⁻ bzw. (RR,SS)-5c⁺-PF₆⁻, die zu höheren Bindungsselektivitäten führen. Andere Liganden, für die die Rhenium-Kohlenstoff-Bindungslängen ebenfalls nicht mit den Bindungsselektivitäten korrelieren, werden in Abschnitt 21 diskutiert. Deshalb schreiben wir die niedrigeren Bindungsselektivitäten der aromatischen Aldehyde dem „Phenyl-Effekt“ zu, der sich entweder von schwachen, stabilisierenden Aryl/Cyclopentadienyl-Wechselwirkungen in den RR,SS-Diastereomeren und/oder von sterischen Eigenschaften ableitet (siehe auch die Abschnitte 8, 11 und 15).

21. Komplexe von I mit anderen Aldehyden und Ketonen

Auch andere Typen von Aldehydkomplexen von I wurden untersucht. So wurde ein O=C-Addukt von Acrolein, 16g⁺-BF₄⁻, isoliert (Schema 15).^[50] Es handelt sich dabei um ein Bindungsisomer (und einen Vorläufer) des C=C-Adduktes 5k⁺-BF₄⁻ (Schema 7). In Analogie zu den Komplexen monosubstituierter Alkene mit sp²-hybridisierten Vinyl-C=C-Substituenten (5i, j⁺-BF₄⁻, Schema 7) wäre eine niedrigere Bindungsselektivität als beim Propionaldehydkomplex 16b⁺-BF₄⁻ zu erwarten. Sorgfältige NMR-Analysen unter verschiedenen Bedingungen ergaben jedoch keinen Hinweis auf ein zweites Isomer.

Deshalb nehmen wir an, daß 16g⁺-BF₄⁻ im Gleichgewicht zu >99: <1 als (RS,SR/RR,SS)-Isomer vorliegt. Auch das Verknüpfungsisomer 5k⁺-BF₄⁻ zeigt eine ungewöhnlich hohe Bindungsselektivität. Es scheint daher einige Selektivitätsverstärkende (wahrscheinlich elektronische) Faktoren beim Acrolein zu geben, die sowohl im Falle der O=C- als auch der C=C-Bindung wirksam werden.

Es wurde auch ein Glyoxalkomplex von I, 16h⁺-BF₄⁻, hergestellt (Schema 15).^[64] In Lösung liegt 16h⁺-BF₄⁻ immer als 95:5-Gemisch der (RS,SR/RR,SS)-Diastereomere vor. Dies entspricht vermutlich der Gleichgewichtslage. Die NMR-Signale koaleszieren jedoch auch bei 100 °C noch nicht (CD₃CN). Dies begrenzt den ΔG^\ddagger -Wert für die Isomerisierung auf ≥ 20.0 kcal mol⁻¹ (373 K). Die hohe Barriere wird wahrscheinlich durch die außergewöhnliche π -Acidität von Glyoxal verursacht. Bei den Komplexen aromatischer Aldehyde 15⁺-BF₄⁻ zeigen die Isomerisierungsbarrieren einen ausgeprägten elektronischen Effekt: sie steigen von 8.5–8.6 kcal mol⁻¹ für den p-Methoxybenzaldehydkomplex 15g⁺-BF₄⁻ bis auf >16.6 kcal mol⁻¹ für den Pentafluorbenzaldehydkomplex 15a⁺-BF₄⁻.^[58, 59]

Die Kristallstrukturanalyse des diastereomerenreinen Komplexes (RS,SR)-16h⁺-BF₄⁻ ergab, daß die Rhenium-Kohlenstoff-Bindung etwas kürzer ist als bei den anderen Aldehydkomplexen in den Abbildungen 6, 7 und 9 (Re-CHR 2.129(5) Å; Re-O 2.056(3) Å). Dies sollte eigentlich die Bindungsselektivität erhöhen, was jedoch nicht gefunden wurde. Wie schon für ähnliche Fälle diskutiert (Abschnitt 16, 17), können eine geringere effektive Größe des sp²-hybridisierten C(=O)H-Substituenten oder anziehende Wechselwirkungen zwischen der C(=O)H-Gruppe und dem Cyclopentadienylliganden des (RR,SS)-Diastereomers eine Rolle spielen. Der annähernd isostere Acroleinkomplex 16g⁺-BF₄⁻ verhält sich jedoch anders.

Auch die Formaldehyd-, Thioformaldehyd- und Selenoformaldehydkomplexe von I wurden synthetisiert und ihre Strukturen im Kristall bestimmt.^[65] Die Re-(X=C)-Konformationen gleichen denen der Aldehydkomplexe 15a-d, f, 16g, h⁺-X⁻. Die Rhenium-Heteroatom-Bindungslängen nehmen schrittweise zu, wie es aufgrund der Größe und der abnehmenden Elektronegativität der Heteroatome zu erwarten ist [Re-CH₂ 2.108(18), 2.199(8), 2.173(6) Å; Re-X 2.036(11), 2.381(2), 2.522(1) Å]. Erst kürzlich haben Schenk et al. den Thiobenzaldehyd-, den p-Chlorthiobenzaldehyd- und den p-Methoxythiobenzaldehydkomplex von I isoliert.^[66] Tieftemperatur-NMR-Spektren zeigen nur einen Signalsatz, und eine Kristallstrukturanalyse des Thiobenzaldehydkomplexes beweist, daß die relative Rhenium/Kohlenstoff-Konfiguration mit der in den stabileren Komplexen aromatischer Aldehyde (RS,SR)-15⁺-X⁻ (Re-CHC₆H₅ 2.207(9) Å; Re-S 2.376(3) Å) identisch ist. Bei –60 °C können jedoch zwei Isomere des analogen Thioacetaldehydkomplexes detektiert werden (96:4). Dies läßt vermuten, daß man Isomere des Thiobenzaldehydkomplexes bei noch tieferen Temperaturen beobachten könnte.^[66]

Ein π -Komplex von I mit 1,3-Disfluoraceton, einem symmetrischen Keton, wurde isoliert und kristallographisch charakterisiert (Re-C(CF₃)₂ 2.17(1) Å; Re-O 2.044(6) Å).^[67] Aufgrund sterischer und elektronischer Faktoren bilden jedoch nahezu alle Ketone mit Verbindung I σ -statt π -Komplexe. Ungeachtet dessen würde man auf der Grundlage der Daten für Kom-

plexen unsymmetrisch geminal substituierter Alkene ($\text{9}^+ \cdot \text{BF}_4^-$ in Schema 10) nur mäßige Bindungsselektivitäten erwarten (außer wenn sich die Carbonylsubstituenten in ihrer Größe deutlich unterscheiden). Lewis-saure Komplexe früher Übergangsmetalle und Komplexfragmente, die stärkere π -Donoren als **I** sind, neigen sehr viel stärker zur Bildung von π - statt σ -Ketonkomplexen.^[51b, 68]

22. Allgemeine Analyse chiraler „ π -Typ-Rezeptoren“ für Alkene, Aldehyde und Ketone

Die in den vorangegangenen Abschnitten ausführlich diskutierte Betrachtungsweise liefert die Grundlage zur „Kartographierung“ der sterischen Eigenschaften von chiralen Rezeptoren für $\eta^2\text{-}\pi$ -Liganden. Es wäre von Interesse, ähnliche Bindungsdaten für andere chirale Übergangsmetall-Lewis-Säuren zusammenzustellen und die Selektivitäten verschiedener Ligandentypen zu vergleichen. Einige relevante Gleichgewichtsdaten wurden beschrieben und werden im folgenden diskutiert. Es ist jedoch von mindestens ebenso großer Bedeutung, die wesentlichen Konzepte, die sich aus der vorangegangenen Analyse ableiten, zu verallgemeinern. Insbesondere suchen wir nach überprüfbaren Modellvorstellungen, die eine Voraussage von Bindungsselektivitäten auch bei anderen Klassen chiraler Rezeptoren ermöglichen.

Deshalb wenden wir uns von der speziellen Rhenium-Lewis-Säure **I** mit den dazugehörigen Positionen a–d der allgemeinen Lewis-Säure aus Schema 3 mit den Quadranten A–D zu. Es gibt nur sechs Typen von chiralen Rezeptoren für $\eta^2\text{-}\pi$ -Liganden, die durch die relativen sterischen Umgebungen der vier Quadranten klassifiziert sind (Abb. 10, **A**–**F**). Eine niedrige Säule zeigt einen

niert. Die Säulen der anderen Quadranten unterscheiden sich dann im Muster des Abstiegs. Es existieren jeweils enantiomere Rezeptoren, die aber nicht dargestellt sind.

Obwohl die Analyse in Abbildung 10 sehr einfach ist, gibt es unseres Wissens bisher keine umfassende Abhandlung, die alle sechs Fälle berücksichtigt. Zahlreiche Verfeinerungen sind vorstellbar. Beispielsweise müssen die relativen sterischen Umgebungen der Quadranten sicherlich nicht den Integral-Stufenfunktionen entsprechen. Allerdings lässt sich bereits auf dem einfachen Niveau des hier vorgestellten Modells leicht eine Vielzahl überprüfbarer Vorhersagen treffen. Beispielsweise sollten die Rezeptoren **C** und **D**, bei denen die beiden am wenigsten engen Quadranten *trans* zueinander stehen, mit *trans*-2-Buten höhere Bindungskonstanten ergeben als mit *cis*-2-Buten – im Gegensatz zu der Verallgemeinerung in den meisten Lehrbüchern.^[14a]

Betrachtet man die Rezeptoren für symmetrisch substituierte *trans*-Alkene, die jeweils zwei Konfigurations-Diastereomere mit degenerierten Re-(C=C)-Rotameren bilden (Schema 2-C und 3-C), so sollten die Bindungsselektivitäten in der Reihenfolge **C**, **D** > **A**, **F** > **B**, **E** abnehmen. Bei dem selektivsten Satz von Rezeptoren (**C**, **D**) stehen die beiden am wenigsten engen Quadranten *trans* (Summe der Säulenhöhen = 3) und begünstigen ein Diastereomer. Die beiden sterisch anspruchsvollsten Quadranten stehen ebenfalls *trans* (Summe der Säulenhöhe = 7) und drängen die Bildung des anderen Diastereomers zurück (ein Energieunterschied von vier Einheiten). Bei den unselektivsten Rezeptoren (**B**, **E**) stehen der am wenigsten und der am stärksten eingeengte Quadrant *trans* (Summe der Säulenhöhe = 5) und die bezüglich der Enge in der Mitte liegenden Quadranten ebenfalls *trans* (Summe der Säulenhöhe = 5). Somit führt die Bindung an die beiden enantiotopen Seiten des *trans*-Alkens zu ähnlichen sterischen Wechselwirkungen.

Die Rezeptoren für symmetrisch unsubstituierte *cis*-Alkene können auf die gleiche Weise untersucht werden, und die Bindungsselektivitäten sollten in der Reihenfolge **E**, **F** > **B**, **D** > **A**, **C** abnehmen. Bei dem am stärksten selektiven Rezeptorensatz (**E**, **F**) stehen die beiden am besten zugänglichen Quadranten *cis* (Summe der Säulenhöhe = 3) und die am stärksten eingeengten Quadranten ebenfalls *cis* (Summe der Säulenhöhe = 7). Bei den unselektivsten Rezeptoren (**A**, **C**) stehen der sterisch anspruchsloseste und der anspruchsvollste Quadrant *cis* (Summe der Säulenhöhe = 5), und auch die mäßig engen Quadranten stehen *cis* (Summe der Säulenhöhe = 5).

Unsymmetrisch substituierte Alkene erfordern eine etwas tiefergehende Analyse. Bei monosubstituierten Alkenen ist das stabilste der vier möglichen Konfigurations-Diastereomere und Re-(C=C)-Rotamere immer das mit der CHR-Gruppe in dem am wenigsten engen Quadranten A. Somit wird man immer ein gewisses Maß an Bindungsselektivität erwarten. Um die enantiofaciale Bindungsselektivität zu optimieren, gilt es die entscheidende Energiedifferenz zwischen 1) dem stabileren Re-(C=C)-Rotamer des einen Konfigurations-Diastereomers und 2) dem stabileren Rotamer des anderen zu maximieren. Hier bietet der Rezeptor **D** eine besonders günstige Architektur. Im einen Diastereomer kann der Substituent einen der beiden am wenigsten engen Quadranten belegen (A oder C, Säulenhöhe = 1,2). Im anderen Diastereomer hat der Substituent lediglich die Wahl zwischen den beiden sterisch anspruchsvollsten

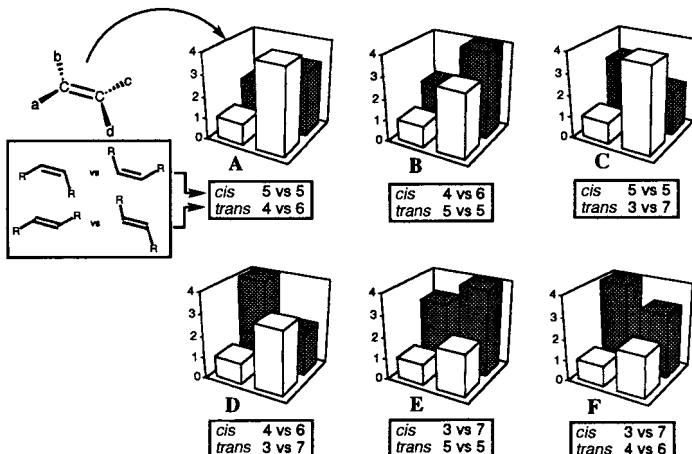


Abb. 10. Typen chiraler Rezeptoren-Komplexe für Alkene, geordnet nach den relativen sterischen Eigenschaften jedes einzelnen Quadranten. Die Zahlen geben die relativen Energien der Isomere an.

weniger engen Quadranten an, eine höhere Säule einen engeren Quadranten. Eine einfache Integral-Stufenfunktion wurde zur Bestimmung der relativen Höhen (1–4) benutzt, die sich zu zehn willkürlichen Einheiten aufsummieren. Im Sprachgebrauch der Molekülmekanik^[17b] kann die Höhe als „sterische Energie“ angesehen werden. Um Vergleiche zu erleichtern, wurde der Quadrant A als derjenige mit der geringsten Einengung defi-

Quadranten (D oder B, Säulen-höhe = 3,4). Folglich ist eine Energiedifferenz von zwei Einheiten zu erwarten (1 gegenüber 3, A gegenüber D).

Das gleiche Ergebnis erhält man beim Rezeptor C, bei dem die sterische Umgebung der Quadranten D und B vertauscht ist. Auf den ersten Blick könnte der Rezeptor D als überlegen erscheinen, da der am wenigsten und der am stärksten eingeengte Quadrant (A bzw. D) geminal zueinander angeordnet sind. Dies führt jedoch nur dazu, daß die Energiedifferenz zwischen dem stabileren Re-(C=C)-Rotamer des stabileren Konfigurations-Diastereomers und dem korrespondierenden Rotamer des instabilsten Diastereomers maximiert wird. Entsprechende Analysen der anderen Rezeptoren führen zu Energiedifferenzen von nur einer Einheit. Die Bindungsselektivitäten können jedoch noch immer hoch sein, wie bei I (siehe auch Abschnitt 23.1). Analoge Schlußfolgerungen lassen sich auch für die Rezeptoren für Aldehydiganden ziehen.

Bei unsymmetrisch disubstituierten Alkenen muß die relative Größe der Substituenten (R_L , R_S) berücksichtigt werden. Wenn R_L im Vergleich zu R_S unendlich groß wird, nähert sich die Bindungssituation asymptotisch dem für monosubstituierte Alkene analysierten Fall. Obwohl quantitative Behandlungen der dazwischenliegenden Fälle sich sehr kompliziert gestalten,^[69] sind viele interessante qualitative Beobachtungen möglich. Man betrachte beispielsweise Komplexe zwischen *cis*-Alkenen und den Rezeptoren C, D und F. Bei einem Konfigurations-Diastereomer können sich die R_L - und R_S -Gruppen über die weniger und stärker eingeengten Quadranten in beiden Re-(C=C)-Rotameren verteilen. Bei dem anderen Konfigurations-Diastereomer würde es jedoch bei beiden Rotameren zum „Mismatch“ kommen. Deshalb werden die enantiofacialen Bindungsselektivitäten des Rezeptors C immer denen seines Pendants A überlegen sein. Gleichermaßen wird D B überlegen sein und F E. Bei geminal disubstituierten Alkenen besteht eine ähnliche Situation für die Rezeptoren A, C und D und ihre Pendants B, E, und F.

Obwohl viele andere Beziehungen und Vorhersagen aus Abbildung 10 abgeleitet werden können, sind die voranstehenden Aussagen repräsentativ. Die Anwendung auf die Rhenium-Lewis-Säure I und ihre Derivate soll nun überprüft werden.

23. Experimentelle Entwicklung des Rezeptormodells: Modifikation der Lewis-Säure I

23.1. Allgemeine Merkmale von I

Die in den Abschnitten 8–21 angegebenen Bindungsselektivitäten zeigen eindeutig, daß die chirale Rhenium-Lewis-Säure zum Rezeptortyp A gehört. Einige Daten lassen jedoch vermuten, daß die sterischen Umgebungen der Positionen b und c sehr

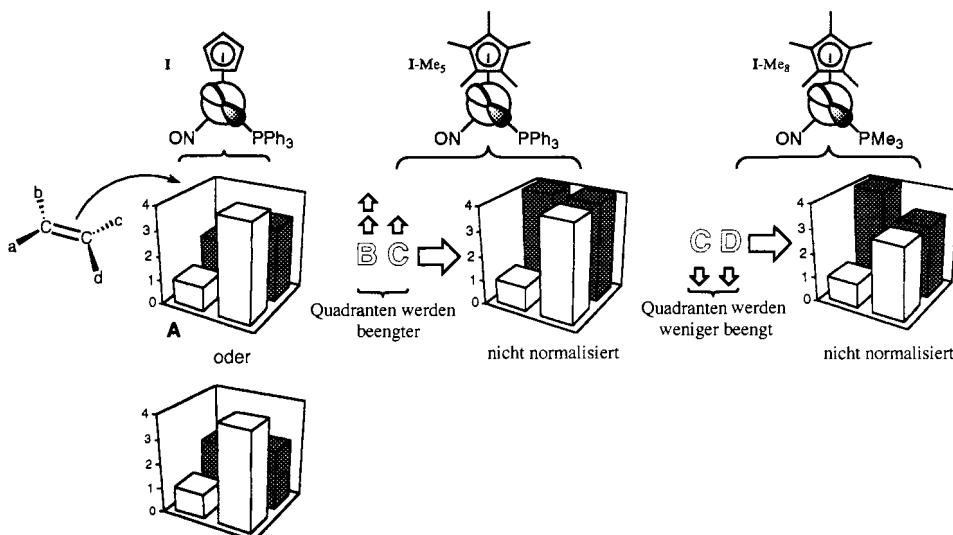


Abb. 11. Einige Modifikationen der Rhenium-Lewis-Säure I: sterische Konsequenzen.

ähnlich sind, wie es in dem modifizierten Quadrantendiagramm von Abbildung 11 dargestellt ist. Wie in Abschnitt 24.4 ausgeführt werden wird, kann es durch solche Diagramme auch zu der irreführenden Vorstellung kommen, die Situation innerhalb der Quadranten sei sterisch homogen. Zur Veranschaulichung sind Kalottenmodelle von I, die der Kristallstrukturanalyse des Propionaldehydkomplexes (*RS,SR*)-16b⁺-PF₆⁻ entstammen (Abb. 9), in Abbildung 12 wiedergegeben.

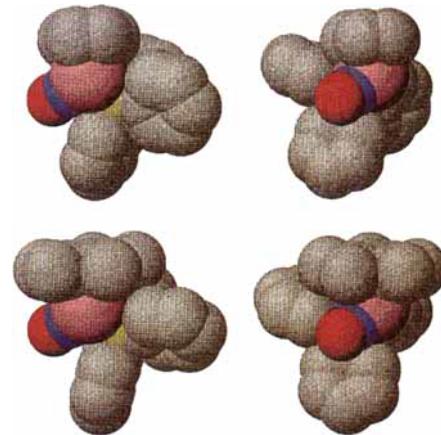


Abb. 12. Kalottenmodelle (jeweils zwei Ansichten) von I (oben) und I-Me₅ (unten) abgeleitet von den Kristallstrukturanalysen der Propionaldehydkomplexe (*RS,SR*)-16b⁺-PF₆⁻ bzw. (*RS,SR*)-16b-Me₅⁺-PF₆⁻. Atomgrößen entsprechend der van-der-Waals-Radien.

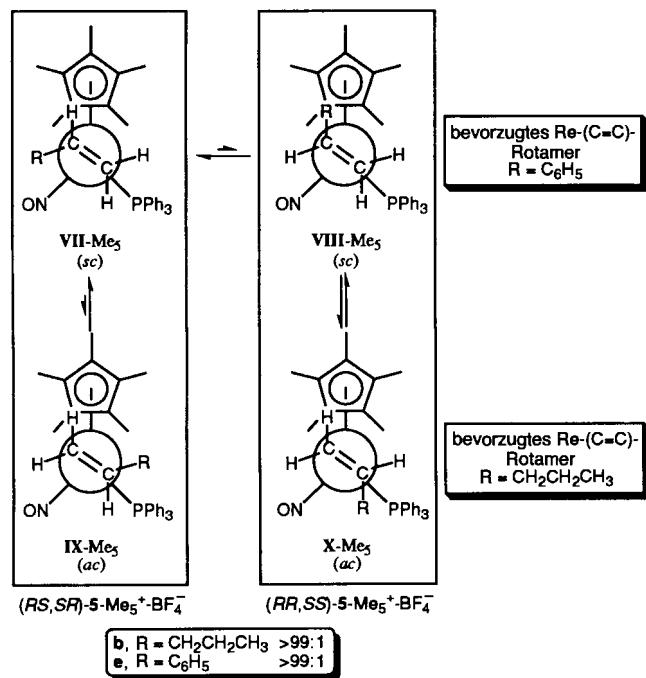
Von den in Abbildung 10 dargestellten Rezeptoren ist A eindeutig eine gute Wahl, um nennenswerte Bindungsselektivitäten bei einer Vielzahl von Alkenen zu liefern. So verläuft beispielsweise die Verknüpfung von I mit monosubstituierten Alkenen mit hoher enantiofacialer Bindungsselektivität (mindestens 90:10) und bei *trans*-Alkenen mit noch höherer Bindungsselektivität (mindestens 98:2). Viele Typen von trisubstituierten Alkenen sollten ebenfalls mit hoher Selektivität gebunden werden. Nur *cis*- und geminal-unsymmetrisch substituierte Alkene führen im allgemeinen zu niedrigeren Bindungsselektivitäten.

Bei **I** wird ein „Phenyl-Effekt“ bei Gleichgewichten beobachtet, bei denen Position **b** involviert ist. Obwohl die sterische Situation des Cyclopentadienyliganden (und anderer Gruppen) in Position **b** ungünstig ist, gibt es offensichtlich eine begünstigende Wechselwirkung unter Beteiligung der Cyclopentadienyl-C-H-Bindung und den π -Orbitalen von Aryl- und anderen ungesättigten Substituenten.^[44] Dieses Phänomen scheint sich in unterschiedlichem Ausmaß auch in den Positionen **c** und **d** zu zeigen, vermutlich unter Einbeziehung der Phenyl-C-H-Bindungen des konformativ flexiblen PPh_3 -Liganden.

23.2. Modifikationen von **I**

Aus der vorangegangenen Analyse lassen sich Vorschläge für strukturelle Modifikationen von **I** ableiten, die zu verbesserten Bindungsselektivitäten für bestimmte Alkentypen führen könnten. Speziell der Cyclopentadienyl(Cp)-Ligand könnte durch den sperrigeren und stärker elektronenschiebenden^[70] Pentamethylcyclopentadienyl(Cp*)-Liganden ersetzt werden. Die resultierende Lewis-Säure **I-Me₅** wäre unter elektronischen Aspekten ein etwas schwächerer Acceptor und ein stärkerer Donor, dennoch mit Grenzorbitalen, die denen von **I** entsprächen. Der Quadrant **B** wäre jetzt sterisch jedoch sehr viel anspruchsvoller und der Quadrant **C** wäre etwas enger (Abb. 11).

Obwohl es schwierig ist, die relative sterische Enge in den Quadranten **B–D** vorherzusagen, ist es sofort einsichtig, daß die Bindungsselektivitäten für monosubstituierte und geminal-unsymmetrisch substituierte Alkene erhöht sein sollten. Die Daten der 1-Penten- und Styrolkomplexe von **I-Me₅** (**5b**, **e-Me₅⁺-BF₄⁻**) sind in Schema 16 wiedergegeben.^[71] Wie erwartet, sind die *RS,SR/RR,SS*-Gleichgewichtsverhältnisse viel höher (>99:<1).^[72] Auch zeigen Tieftemperatur-NMR-Spektren des π -Aldehydkomplexes von **I-Me₅** nur ein Diastereomer.^[73]



Schema 16. Komplexe von **I-Me₅** mit monosubstituierten Alkenen; thermodynamische Komplexierungsselektivitäten [71].

Der Propionaldehydkomplex von **I-Me₅** kristallisiert als das (*RS,SR*)-Diastereomer.^[73] Die Orientierung des Propionaldehydiganden ist ähnlich wie im Cyclopentadienylkomplex, abgesehen von einer Konformationsänderung (Drehung um ca. 120° im Uhrzeigersinn entlang der CH-CH₂-Bindung). Ein Kalottenmodell der **I-Me₅**-Substruktur ist im unteren Teil von Abbildung 12 gezeigt; die größere Ausdehnung des Pentamethylcyclopentadienyliganden ist gut zu sehen. Es scheint, als ob ein leichter sekundärer Effekt die Phosphor-Kohlenstoff-Konformationen des PPh_3 -Liganden beeinflußt.

Die weniger stabilen (*RR,SS*)-Diastereomere von **5b**, **e-Me₅⁺-BF₄⁻** haben einige außergewöhnliche Charakteristika. Tieftemperatur-NMR-Spektren lassen keine unterscheidbaren Re-(C=C)-Rotamere erkennen. Die ¹³C-NMR-Spektren des 1-Pentenkomplexes (*RR,SS*)-**5b-Me₅⁺-BF₄⁻** weisen jedoch darauf hin, daß das Rotamer dominiert, bei dem das CHR-Ende *syn* zum PPh_3 -Liganden steht – im Gegensatz zu den korrespondierenden Addukten von **I** (Schema 6). Bei dem Styrolkomplex (*RR,SS*)-**5e-Me₅⁺-BF₄⁻** scheint jedoch das entgegengesetzte Rotamer (sc) vorherrschend zu sein. Somit ist in Position **b** der Lewis-Säure **I-Me₅**, wo keine Cyclopentadienyl-C–H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen möglich sind, ein mehr oder weniger ausgeprägter „Phenyl-Effekt“. Ungeachtet dessen ist die sterische Umgebung des Quadranten **B** mit der von Quadrant **D** vergleichbar geworden.

Auch **I-Me₅** kann modifiziert werden. Würde man z.B. PPh_3 durch PMe_3 substituieren, das einen kleineren Konuswinkel aufweist, käme man zu **I-Me₈** (Abb. 11). Diese Lewis-Säure wäre nun in den Quadranten **C** und **D** weniger eng. Im Falle, daß der Quadrant **D** dann wieder mehr Platz hätte als **C**, stünden die beiden geräumigsten Quadranten (**A, D**) *cis*, blieben aber sterisch deutlich unterscheidbar. Dieser Rezeptor, der eine Variante von **F** in Abbildung 10 ist, sollte für die selektive Bindung von unsymmetrisch substituierten *cis*-Alkenen (z.B. *cis*-2-Penten) besonders günstig sein. Hohe Selektivitäten sind auch möglich, wenn der Quadrant **C** weniger eingeengt ist als **D** (Variante des Rezeptors **D**). Wenn die Quadranten **C** und **D** sterisch ähnlich sind, sollten sich für monosubstituierte *trans*- und *cis*-Alkene mit gleichen CHR-Substituenten nahezu gleiche Bindungsselektivitäten ergeben.

Einige Addukte von **I-Me₅** sind konfigurativ nicht so stabil wie die von **I**.^[71] Der fluorierte Pentamethylcyclopentadienyligand $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3$ ist mittlerweile gut verfügbar.^[74] Dieser Ligand hat einen ähnlichen induktiven Effekt wie der Cyclopentadienyligand und könnte die Konfigurationsstabilität erhöhen. Der sterische Anspruch ist jedoch fast der gleiche wie beim Pentamethylcyclopentadienyliganden. Somit sollte die Lewis-Säure $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_4\text{CF}_3)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ eine ähnliche Bindungsselektivität wie **I-Me₅** aufweisen und möglicherweise eine größere Konfigurationsstabilität. Die elektronischen Eigenschaften könnten durch Variation der Anzahl der Fluoratome optimiert werden.

24. Weitere Verfeinerungen des Rezeptormodells

24.1. Rezeptoren mit C_2 -Symmetrie

Chirale Reagentien und Katalysatoren mit C_2 -Symmetrie werden häufig bei enantioselektiven Synthesen eingesetzt. Die

ses weitverbreitete Symmetrieelement minimiert die Zahl der möglichen miteinander konkurrierenden diastereomorphen Übergangszustände und erleichtert somit deren Analyse. Bei C_2 -symmetrischen Rezeptoren haben die beiden Paare von *trans*-Quadranten (A und C sowie B und D) gleiche sterische Umgebungen. Dies führt zu degenerierten M-(X=C)-Rotameren. Die Zahl der möglichen isomeren Alkenkomplexe in Schema 2 wird damit beträchtlich reduziert. Tatsächlich können bei symmetrisch substituierten *cis*- oder geminalen Alkenen gar keine Isomere mehr auftreten.

Zwei mögliche sterische Profile sind in G und G' von Abbildung 13 dargestellt. Diese unterscheiden sich im Raum-

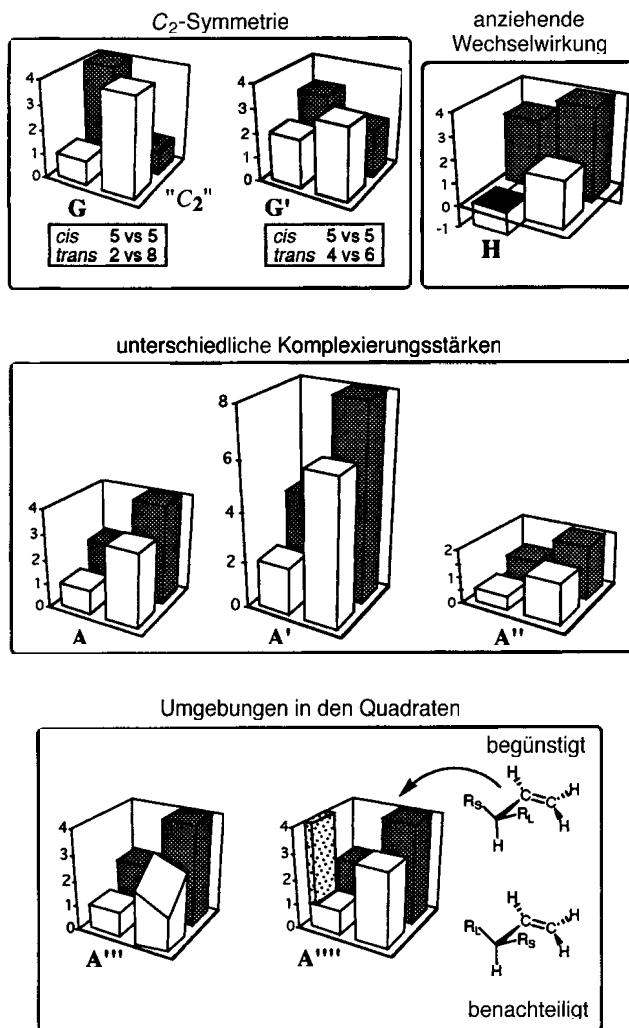


Abb. 13. Erweiterungen und Verfeinerungen des Rezeptormodells aus Abbildung 10.

anspruch der beiden Paare von *trans*-Quadranten (Summe der Säulenhöhe 2 gegenüber 8 oder 4 gegenüber 6). Es ist offensichtlich, daß sich bei einer Vergrößerung dieses Unterschiedes die enantiofacialen Bindungsselektivitäten von monosubstituierten Alkenen, von unsymmetrisch substituierten geminalen und *cis*-Alkenen sowie aller Arten von *trans*-Alkenen erhöhen.

24.2. Thermodynamik der Ligandenbindung

In Abbildung 10 wurde die Summe der Höhen der vier Säulen auf zehn willkürliche Einheiten sterischer Energie normiert. Andere Rezeptoren könnten jedoch Liganden auch schwächer oder stärker binden. Höhere Säulen könnten Rezeptoren mit geringerer thermodynamischer Bindungsstärke darstellen. Beispielsweise sind die Säulen von A' in Abbildung 13 auf zwanzig willkürliche Einheiten normiert, dies könnte auf eine Bindungsenergie hinweisen, die nur halb so groß wie die von A ist. Umgekehrt sind die Säulen von A'' in Abbildung 13 auf fünf willkürliche Einheiten normiert, was einer doppelt so großen Bindungsenergie wie bei A entspricht.

24.3. Anziehende Wechselwirkungen

Abbildung 10 wurde im Zusammenhang mit einfachen abstoßenden sterischen Wechselwirkungen formuliert. Einige Rezeptoren sind jedoch in der Lage spezielle anziehende Wechselwirkungen mit bestimmten Typen von X=C-Substituenten einzugehen. Zu den zahlreichen Möglichkeiten gehören Wasserstoffbrückenbindungen sowie Dipol-Dipol- und Charge-Transfer-Wechselwirkungen. Der „Phenyl-Effekt“ bei I ist wahrscheinlich (zumindest teilweise) auf anziehende Wechselwirkungen mit dem Cyclopentadienyliganden zurückzuführen. In diesem Beispiel sind die ungünstigen sterischen Wechselwirkungen jedoch nur geringfügig kompensiert worden. In extremen Fällen könnte die für den Rezeptor H (Abb. 13) dargestellte Situation eintreten. Hier wird eine starke anziehende Wechselwirkung durch eine negative Energie dargestellt. Dieser Zustand kann bei allen Rezeptoren willkürlich durch eine leichte Anhebung der Bezugsebene herbeigeführt werden. Umgekehrt sollten manchmal auch spezielle abstoßende Wechselwirkungen, die nicht sterisch bedingt sind (z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen), in Betracht gezogen werden.

24.4. Umgebungen innerhalb der Quadranten und chirale Liganden

Bei den meisten chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säuren wird die sterische Enge jedes Quadranten mit zunehmender Entfernung von der X=C-Verknüpfungsposition geringer. Dies ist im Quadranten D des Rezeptors A''' dargestellt (Abb. 13). In einigen speziellen Situationen kann jedoch genau der umgekehrte Fall eintreten, wie es durch die „sterische Wand“ im Quadranten A von Rezeptor A'''' veranschaulicht ist. In ähnlicher Weise liegen Bindungsstellen in Enzymen normalerweise als „Taschen“ vor, die es nur Substraten einer bestimmten Größe ermöglichen, gebunden zu werden. Dies könnte beispielsweise bei Metallkomplexen mit verzweigten, dendrimerartigen Liganden^[75a] oder bei makrocyclischen Liganden mit „Lattenzäunen“^[75b] der Fall sein.

Obwohl die beiden Beispiele für manche Zwecke gut geeignet sind, ist es für eine etwas grundlegendere Betrachtung günstiger, die einzelnen Quadranten in Subquadranten zu unterteilen. Dies würde es ermöglichen, chirale Umgebungen innerhalb der Quadranten darzustellen. In diesem Zusammenhang betreffen die oben beschriebenen Komplexierungsgleichgewichte immer pro-

chirale Liganden. Wenn es aber darum geht, Rezeptoren herzustellen, die gezielt ein Enantiomer eines chiralen Liganden zu binden vermögen, dann sind solche zusätzlichen Analyseverfahren erforderlich. Man betrachte beispielsweise ein monosubstituiertes Alken mit einem allylischen Stereozentrum ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHR}_s\text{R}_L$), wie es in Abschnitt 3.3 diskutiert wird. Angenommen, bei der energieärmsten Konfiguration entlang der $=\text{CH}-\text{C}$ -Bindung sei das allylische Wasserstoffatom immer nach „unten“ gerichtet, wie es in Abbildung 13 dargestellt ist, dann würde ein Rezeptor wie A' selektiv das Enantiomer binden, in dem R_s und nicht R_L an die „sterische Wand“ grenzt.

In unpublizierten Untersuchungen wurden verschiedene Komplexe der chiralen Rhenium-Lewis-Säure **I** mit chiralen monosubstituierten Alkenen und Aldehyden vom Typ $\text{X}=\text{CHCHR}_s\text{R}_L$ hergestellt. Die Rheniumkomplex-Vorläufer waren enantiomerenrein, während die Liganden racemisch vorlagen. In keinem Fall wurde jedoch eine signifikante Bevorzugung ($>67: <33$) der Bindung eines Enantiomers beobachtet. Dies war aber nach den Daten in Schema 6 auch zu erwarten. Kinetische Komplexierungsselektivitäten sind fast immer moderat und ein Austausch von koordinierten und freien Liganden findet, wenn überhaupt, nur bei sehr hohen Temperaturen statt. Um die Gleichgewichtseinstellung bezüglich des CHR_sR_L -Stereozentrums zu gewährleisten, müßte man den Austausch mit einem großen Überschuß des racemischen Liganden vornehmen.

Schließlich sollte noch festgehalten werden, daß Rezeptoren die selektiv ein Enantiomer einer speziellen Klasse von chiralen Alkenen komplexieren, leicht zu erkennen sind. Beispielsweise sollte jeder Rezeptor, der zwischen den enantiofacialen Seiten von *trans*-2-Buten unterscheiden kann, in der Lage sein, die Enantiomere von *trans*-Cycloocten selektiv zu erkennen. Ebenso sollte jeder Rezeptor, der zwischen den enantiotopen Seiten unsymmetrisch substituierter *cis*-Alkene unterscheiden kann, in der Lage sein, zwischen den Enantiomeren von helical-chiralen *cis*-Alkenen zu diskriminieren.^[76]

24.5. Alternative Deutungen

Einige der chiralen Rezeptoren aus Abbildung 10 wurden bereits zuvor mit anderen aber gleichwertigen Methoden untersucht. Beispielsweise hatten Marks et al. für die enantioselektive Hydrierung und Hydroaminierung von Alkenen eine Gruppe von chiralen Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Katalysatoren hergestellt.^[77] Wie in Abbildung 14 wiedergegeben, ist der größere Cyclopentadienyligand pentasubstituiert und der kleinere disubstituiert, wobei ein Substituent chiral ist. Diese Katalysatoren enthalten wahrscheinlich Alkenbindungsstellen, die zu denen des Rezeptors **A** analog sind. Marks et al. haben die Enantioselektivitäten hinsichtlich einer Unterscheidung zwischen „lateralen“ und „transversalen“ Formen untersucht (Abb. 14).

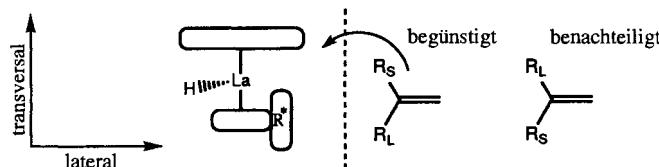


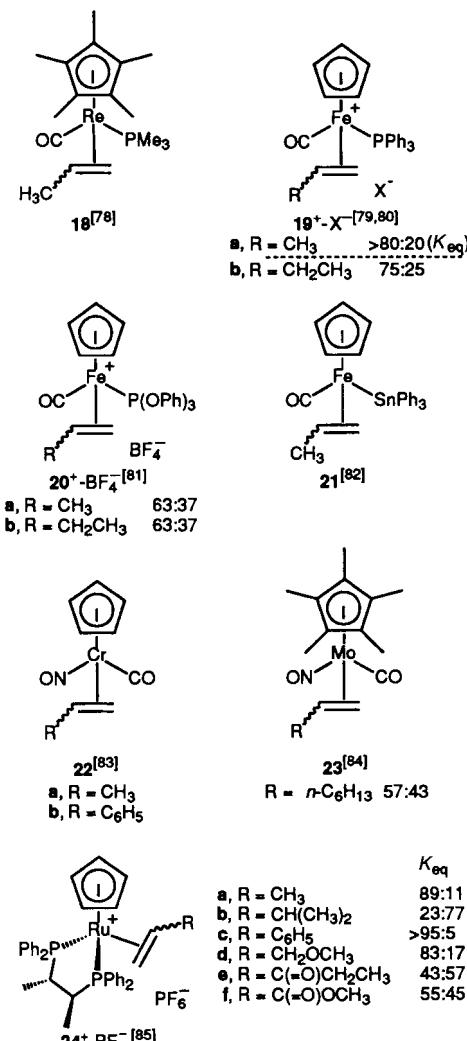
Abb. 14. Eine andere Analyse eines Rezeptor-Komplexes [77].

25. Chirale Erkennung bei anderen Alken-, Aldehyd- und Ketonkomplexen

Eine Reihe anderer Komplexe chiraler Übergangsmetall-Lewis-Säuren mit prochiralen η^2 - π -Liganden wurde ebenfalls hergestellt. Es gibt jedoch keinen praktikablen, systematischen Weg, die Literatur nach allen Beispielen abzusuchen. Außerdem sind in vielen Fällen die Komplexierungsgleichgewichte nur teilweise charakterisiert worden. Die Diastereomerenverhältnisse werden oft erst nach der Aufarbeitung und ohne Konfigurationsbestimmung angegeben. Alle verfügbaren Daten sind in Schema 17A–C sowie E und F zusammengefaßt. Verhältnisse, die eindeutig Gleichgewichtswerte darstellen, sind mit K_{eq} bezeichnet.

25.1. Alkenkomplexe anderer d^6 -[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M(L)(L')}$]-Lewis-Säuren

Diese Komplexe sind mit den Alkenkomplexen von **I** am engsten verwandt und werden nach der in Schema 17A vorgegebenen Reihenfolge behandelt. Beginnen wir mit dem Propenkom-



Schema 17A. Komplexe von anderen chiralen d^6 -[$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ML}'$]-Lewis-Säuren mit prochiralen Alkenen und Aldehyden. K_{eq} = Gleichgewichtskonstante.

plex der neutralen Rhenium-Lewis-Säure $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ **18**, der mit 36% Ausbeute nach Chromatographie in diastereomerreiner Form isoliert wurde.^[78] Natürlich beweist das alleine noch keine hohe thermodynamische Komplexierungsselektivität für eine der enantiotopen Seiten von Propen. Die Lewis-Säure **18** ist jedoch isoelektronisch und isosterisch mit dem NO-substituierten Kation **I**-Me₈ (Abb. 11), und somit ist eine sehr hohe Bindungsselektivität äußerst wahrscheinlich. Obwohl die relativen Konfigurationen der Rhenium- und Kohlenstoff-Stereozentren von **18** nicht bestimmt wurden, entsprechen sie sehr wahrscheinlich denen von (RS,SR)-5-Me_n⁺-X⁻ ($n = 0,5$; Schema 7 und 16).

Der kationische Eisenpropenkomplex **19a**⁺-X⁻ kann als isoelektronisch mit dem Rheniumpropenkomplex **5a**⁺-BF₄⁻ angesehen werden. Die Grenzorbitale und sterischen Eigenschaften des Eisenkomplexfragments sollten denen von **I** ähneln. Außerdem sind die Metall-Ligand-Bindungen in Komplexen mit Metallen der ersten Übergangsreihe 6–9% kürzer, was die chirale Erkennung verbessern sollte. Die Konfigurations-Diastereomere von **19a**⁺-TFO⁻ wandeln sich bereits unterhalb von Raumtemperatur ineinander um, das Gleichgewichtsverhältnis liegt bei >80:<20.^[79] Der analoge 1-Butenkomplex **19b**⁺-BF₄⁻ wurde als 75:25-Diastereomerengemisch isoliert.^[80] Auch für die verwandten Eisenkomplexe **20**⁺-BF₄⁻ und **21** sind einige Daten verfügbar.^[81,82] Eine genauere Untersuchung dieser Verbindungen könnte hohe thermodynamische Bindungsselektivitäten nachweisen. In keinem Fall konnte bisher die relative Konfiguration der Eisen- und Kohlenstoff-Stereozentren festgelegt werden.

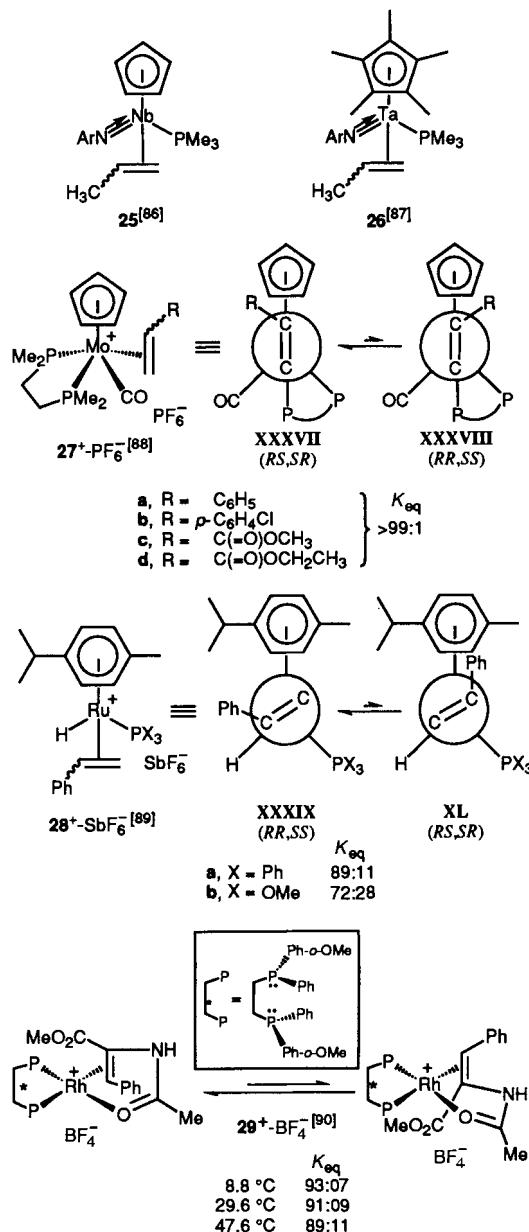
Die neutralen Chrom- und Molybdänalkenkomplexe **22**^[83] bzw. **23**^[84] wurden synthetisiert. Da Nitrosylliganden stärkere π -Acceptoren sind als Carbonylliganden, sind die HOMO-d-Orbitale beider Metallkomplexfragmente denen von Verbindung **I** ähnlich.^[28a] Da jedoch Nitrosyl- und Carbonylliganden gleich groß und keine sperrigen Phosphane im Spiel sind, sollten die sterischen Eigenschaften der vier Quadranten nicht sehr stark unterschiedlich sein. Nimmt man das begrenzte Datenmaterial zur Grundlage, so scheinen monosubstituierte Alkene niedrige Komplexierungsselektivitäten zu haben. Trotzdem wurden hochgradig diastereoselektive Synthesen beschrieben, in deren Verlauf nucleophile Additionen an kationische π -Allyl-Vorläuferkomplexe stattfinden.^[84b]

Eine Serie von kationischen Chiraphos-Rutheniumalkenkomplexen **24**⁺-PF₆⁻ sowie deren Prophos-Analoga (mit einer Methylgruppe weniger) wurden beschrieben.^[85] Im Gegensatz zu den vorhergehenden Beispielen verdanken die Komplexe **24**⁺-PF₆⁻ ihre Chiralität den Liganden. Die Diasteromere gehen in Lösung schneller ineinander über, und die relative Konfiguration wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Im Gegensatz zur Situation bei **I** zeigt Styrol eine etwas höhere enantiofaciale Komplexierungsselektivität als Propen (>95:5 gegenüber 89:11). Erstaunlicherweise ergibt sich mit Isopropylethylen eine entgegengesetzte Bindungsselektivität (23:37). Dies könnte auf ein nichtideales Verhalten des Rutheniumrezeptors hinweisen, bedingt z.B. durch Konformationsänderungen des Chiraphos-Liganden oder der Ru-(C=C)-Einheit. Im Hinblick auf den letztgenannten Aspekt liegen die Energiewerte der beiden höchsten besetzten d-Orbitale wahrscheinlich enger beieinander als bei anderen Lewis-Säuren in Schema 17A. Es könnten aber auch die Phenylgruppen des Chiraphos-Liganden eine Art

Tasche oder „sterischer Wand“ erzeugen, die für jeweils ein Diastereomer des Propen- oder Styrolkomplexes die Unterbringung der C=C-Substituenten zuläßt, nicht aber für den Isopropylethylenkomplex. Kristallographische Daten, die helfen würden, diese Möglichkeiten zu überprüfen, liegen bisher noch nicht vor.

25.2. Alkenkomplexe chiraler Lewis-Säuren, bei denen es sich nicht um Platinkomplexe handelt

Verbindungen dieses Typs sind in Schema 17B zusammengefaßt. Die einzigen Addukte an Lewis-Säuren auf Basis früher Übergangsmetalle, die bis heute isoliert wurden, sind die vierfach koordinierten Niob- und Tantal-Propenkomplexe **25** und **26**^[86,87] sowie der Zirconium(II)-Komplex **47** (Schema 17F).^[129] Elektronisch unterscheiden sich diese Komplexe deutlich von den Alkenkomplexen von **I** oder **I**-Me₈ (d^2 gegen-



Schema 17B. Alkenkomplexe von anderen Übergangsmetall-Lewis-Säuren, bei denen es sich nicht um Pt-Komplexe handelt.

über d⁶). Die „Zuschauer-Liganden“ sind jedoch ähnlich, wobei der Nitrosylligand durch eine größere NAr-Einheit ersetzt ist. In Lösung sind alle vier möglichen Konfigurations-Diastereomere und M-(C=C)-Rotamere zu beobachten. Die Bindungsselektivitäten sind moderat. Bei 25 kann das Diastereomerengehältnis auf 60–80:40–20 (74:26 und 58:42 Rotamerengehältnis) eingegrenzt werden.^[86] Trotzdem kristallisiert nur ein Isomer. Die relative Konfiguration des Metall- und des Kohlenstoff-Stereozientrums sowie die M-(C=C)-Konformation sind identisch mit denen in VII (Schema 6) – dem stabilsten Isomer der monosubstituierten Alkenkomplexe von I (Winkel zwischen der Nb-C=C-Ebene und der Nb-P-Bindung: 7.1°).

Einige fünffach koordinierte, kationische Molybdänkomplexe mit monosubstituierten Alkenen 27⁺-PF₆⁻ und deren Analoga mit dem „pom-pom“-Liganden (MeO)₂PCH₂CH₂P(OMe)₂ wurden hergestellt.^[88] Diese Komplexe haben eine metallzentrierte Chiralität, und die Konfigurations-Diastereomere äquilibrieren in Lösung bei Raumtemperatur. Die Bindungsselektivitäten sind sehr hoch (>99: <1). Durch Kristallstrukturanalysen konnten die relativen Konfigurationen und die Mo-(C=C)-Konformationen, XXXVII (stabil) und XXXVIII (weniger stabil), ermittelt werden. Bei diesen Komplexfragmenten wäre es besonders lohnend, die relativen sterischen Eigenschaften der Quadranten durch Komplexierungsuntersuchungen einzutragen. Aus den verfügbaren Daten weiß man, daß die beiden am wenigsten eingeengten Quadranten geminal zueinander stehen (beide *syn* zum Cyclopentadienylliganden), so daß der Rezeptor wahrscheinlich dem Typ B entspricht (Abb. 10).

Erst kürzlich wurden die kationischen Arenruthenium-Styrolkomplexe 28⁺-SbF₆⁻ isoliert.^[89] Obwohl das Metallkomplexfragment keinen Cyclopentadienylliganden hat, gibt es einige Ähnlichkeiten mit den im Abschnitt 25.1. erwähnten Lewis-Säuren. In Lösung äquilibrieren die Konfigurations-Diastereomere bereits unterhalb von Raumtemperatur sehr rasch. In Abhängigkeit von dem Phosphor-Donorliganden können die enantiofacialen Komplexierungsselektivitäten bis auf 89:11 steigen. Eine Kristallstrukturanalyse und NMR-Untersuchungen belegen die in XXXIX (stabil) und XL (weniger stabil) gezeigten Konfigurationen sowie die Ru-(C=C)-Konformationen. Das andere Ru-(C=C)-Rotamer tritt nur in sehr geringen Anteilen auf. Folglich stehen die beiden am wenigsten eingeengten Quadranten *cis* zueinander.

Quadratisch-planare Addukte von chiralen Rhodium-Lewis-Säuren mit chelatisierenden, trisubstituierten Alkenen, z.B. 29⁺-BF₄⁻,^[90] sind Zwischenstufen bei einer großen Zahl hoch enantioselektiver katalytischer Hydrierungen. Diese Komplexe sind durch eine ligandenzentrierte Chiralität charakterisiert. Die Komplexierungsselektivitäten sind hoch und nur in geringem Maße temperaturabhängig. Die Selektivitäten sind mit anderen chelatisierenden Diphosphanen sogar noch höher. Wie jedoch schon in anderen Abschnitten dieses Aufsatzes betont wurde, sind die instabilsten Isomere die reaktivsten.^[90]

25.3. Alkenkomplexe von chiralen Platin-Lewis-Säuren

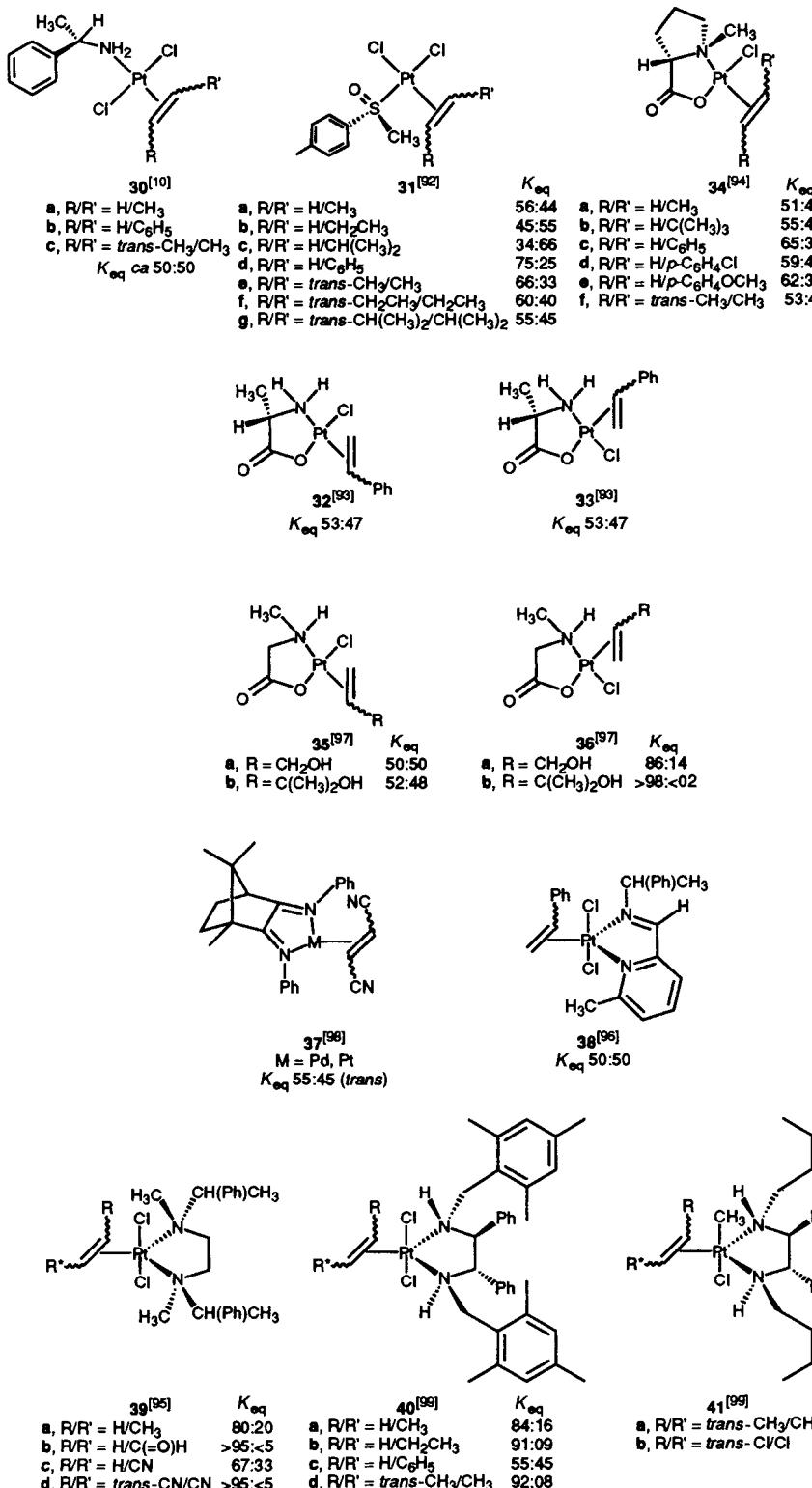
Für Alkenkomplexe verschiedener Typen chiraler d⁸-Platin(n)-Lewis-Säuren sind Gleichgewichtsdaten verfügbar. Diese wurden in Schema 17C zusammengefaßt.^[10, 91–99] All diese

Komplexe haben eine ligandenzentrierte Chiralität, und in den meisten Fällen wurde die Konfiguration bestimmt. Die Konfiguration an den stereogenen Stickstoff-Donoratomen, die im freien Liganden sofort invertieren würden, wird durch die Koordination fixiert. Abgesehen von einigen speziellen Fällen (siehe unten), entstehen die vierfach koordinierten quadratisch-planaren Addukte nur mit niedriger enantiofacialer Alken-Komplexierungsselektivität. Bei fünffach koordinierten trigonal-bipyramidalen Addukten können die Komplexierungsselektivitäten viel höher sein.

Bei quadratisch-planaren Komplexen vom Typ 30^[10] steht das Alken *trans* zu einem chiralen primären Amin. Das Stereozentrum befindet sich in β-Position zum Platinatom, und die enantiofacialen Selektivitäten der Alkenkomplexierung sind sehr niedrig. Bei 31^[92] steht das Alken *cis* zu einem Sulfoxidliganden (das Stereozentrum ist direkt an das Platinatom gebunden), und die Komplexierungsselektivitäten sind etwas höher. Die Trends scheinen den für 24⁺-PF₆⁻ festgestellten (Abschnitt 25.1) zu entsprechen: Styrol liefert eine höhere Komplexierungsselektivität als Propen (75:25 gegenüber 56:44) während Isopropylethylen eine entgegengesetzte Komplexierungsselektivität zeigt (34:66). Bei den chelatisierenden N-Methylprolin-Derivaten 34^[94] steht das Alken *trans* zu einem tertiären Stickstoff-Stereozientrum. Die Komplexierungsselektivitäten bleiben niedrig. Die Addukte von Styrol, *p*-Chlorstyrol und *p*-Methoxystyrol wurden charakterisiert. Erstaunlicherweise führen sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende *para*-Substituenten zu etwas niedrigeren Komplexierungsselektivitäten (59:41 und 62:38 gegenüber 65:35).

Im Gegensatz zu den Pyrolin-Derivaten 34 ist in den Alanin-Derivaten 32 und 33^[93] das chelatisierende Stickstoffatom kein Stereozentrum. Die enantiofaciale Komplexierungsselektivität ist beim Styrol sogar noch niedriger (53:47). Bei den Sarksin-Derivaten 35 und 36^[97] sind die (nun sekundären) Stickstoff-Stereozentren wiederhergestellt. Alkenligand und Stickstoff-Donorzentrum stehen in 36 *cis* zueinander, und allylische Alkohole liefern in diesem Fall hohe Komplexierungsselektivitäten (> 98–86: < 2–14). Wenn der allylische Alkohol und das Stickstoffzentrum wie in 35 *trans* zueinander stehen, dann sinken die Komplexierungsselektivitäten ab (52–50:48:50). Dies läßt eine spezielle Art von anziehender Wechselwirkung unter Einbeziehung eines Quadranten des Metallkomplexfragments in 36 vermuten (siehe H, Abb. 13). Tatsächlich ergab die Kristallstrukturanalyse von 36b einen engen Kontakt des NH-Protons mit dem O-Atom der Hydroxygruppe.^[100] Da Sarksin kein Kohlenstoff-Stereozientrum hat, können die Verbindungen 35 und 36 nicht ohne weiteres in nichtracemischer Form erhalten werden. Die Prolin-Analoga von 36 zeigen jedoch nur wenig niedrigere Komplexierungsselektivitäten.

Die trigonal-bipyramidalen Komplexe 40^[99] zeichnen sich durch einen C₂-symmetrischen Rezeptor mit einem chiralen sekundären Diamin aus. Die Konfigurationen der Stickstoff-Stereozentren werden durch die Kohlenstoff-Stereozentren des Chelatrückgrates kontrolliert. Propen, 1-Buten und *trans*-2-Buten zeigen hohe enantiofaciale Komplexierungsselektivitäten. Wie man es nach dem Quadrantendiagramm für C₂-Rezeptoren (G, G' in Abb. 13) erwarten würde, ist die Gleichgewichtskonstante für *trans*-2-Buten (dessen Komplexierung hinsichtlich der beiden =CHCH₃-Enden einer matched- oder einer mis-



Schema 17C. Alkenkomplexe von chiralen Pt-Lewis-Säuren.

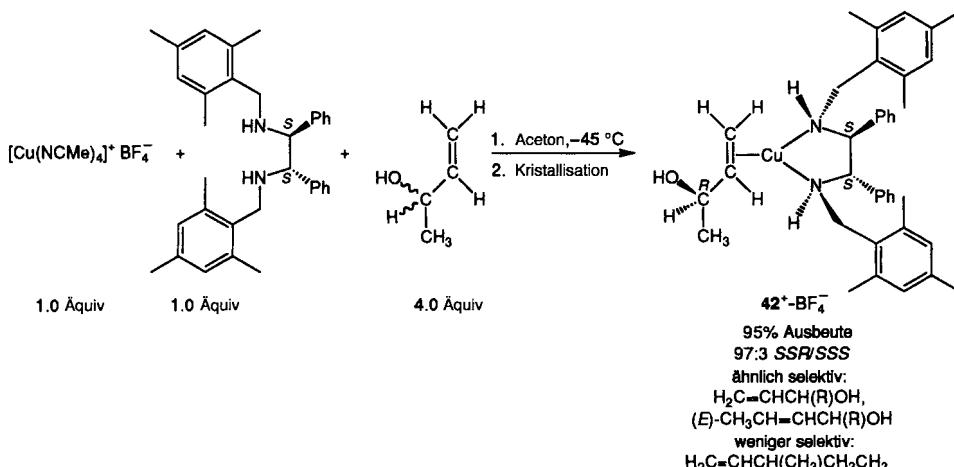
matched-Situation entspricht) größer als die für Propen (92:8 gegenüber 84:16). Erstaunlicherweise zeigt Styrol eine viel niedrigere Selektivität (55:45). Verwandte Komplexe, bei denen eine Methylgruppe ein axiales Chloratom ersetzt (41), wurden ebenfalls charakterisiert.^[99] Die Komplexierungsselektivität von *trans*-2-Buten ist in diesen Fällen etwas niedriger (85:15).

Die Komplexe **39** enthalten einen C_2 -symmetrischen Rezeptor mit zwei tertiären Aminogruppen.^[95] Die Chiralität wird jetzt von Kohlenstoff-Stereozentren der N-Alkylgruppen bestimmt, und nicht wie zuvor von Stereozentren im Chelatrückgrat. Propen wird von **39** mit einer etwas niedrigeren Komplexierungsselektivität gebunden als von **40** (80:20 gegenüber 84:16). Fumaronitril, mit zwei *trans*-ständigen CN-Gruppen, liefert ein höheres Diastereomerenverhältnis als Acrylnitril (>95:<5 gegenüber 67:33). Für alle diese C_2 -symmetrischen Systeme nimmt man an, daß bei den stabilen Diastereomeren die CHR-Substituenten *trans* zu den sperrigeren Stickstoff-Substituenten stehen (*cis* zu NH oder NCH₃). Der Komplex **38**^[96] kann als ein sp^2 -Stickstoff-Analogon von **39**, mit lediglich einer chiralen N-Alkylgruppe, angesehen werden. Obwohl es nicht überraschend ist, daß die Komplexierungsselektivität recht niedrig ausfällt, wäre es interessant, eine C_2 -symmetrische Variante zu untersuchen. Der dreifach koordinierte Komplex **37**^[98] enthält ebenfalls einen Chelatliganden mit zwei sp^2 -Stickstoff-Donoratomen, wobei jedoch die Kohlenstoff-Stereozentren von der Bindungsstelle weiter entfernt sind. Entsprechend zeigt Fumaronitril mit **37** eine wesentlich niedrigere enantiofaciale Komplexierungsselektivität (55:45) als mit **39**.

25.4. Komplexe mit chiralen Alkenen

Obwohl die Komplexierung chiraler Alkene nicht im Zentrum dieses Aufsatzes stehen, verdienen es einige Punkte zumindest am Rande erwähnt zu werden. Erstens haben chirale Platin-Lewis-Säuren bei der Enantiomerentrennung racemischer Alkene, z.B. *trans*-Cycloocten, historisch eine wichtige Rolle gespielt.^[101, 102] Sie wurden dabei jedoch benutzt, um beide Enantiomere zu komplexieren. Die Diastereomere wurden dann getrennt und die enantiomerenreinen Alkene anschließend freigesetzt. Daher haben thermodynamische Komplexierungsselektivitäten keine Rolle gespielt. Methoden zum Design von Rezeptoren, die selektiv ein Enantiomer eines chiralen Alkens zu binden vermögen, wurden in Abschnitt 24.3. diskutiert.

Im Zusammenhang mit dieser Zielsetzung wurde kürzlich von einer chiralen d¹⁰-Kupfer(I)-Lewis-Säure berichtet, die zwischen den Enantiomeren von chiralen sekundären Allylalkoholen



Schema 17D. Reaktionen einer chiralen Kupfer-Lewis-Säure mit chiralen (racemischen) Alkenen [103].

len sehr effizient unterscheiden kann.^[103] Wie in Schema 17D dargestellt, werden äquimolare Mengen von $[Cu(NCMe)_4]^+$ - BF_4^- und dem gleichen C_2 -symmetrischen chelatisierenden Diamin, das bereits bei **40** (Schema 17C) verwendet wurde, gemischt. Anschließend wird racemisches 3-Buten-2-ol im Überschuß zugesetzt. Die Kristallisation liefert den Alkenkomplex **42** $^+$ - BF_4^- mit 97% Diastereomerenreinheit und in einer Ausbeute von 95 %. Obwohl noch weitere Tests wünschenswert wären, spricht dies mit großer Wahrscheinlichkeit für eine hohe thermodynamische Komplexierungsselektivität und nicht für irgendeine Art von kinetischem Effekt. Strukturdaten sind noch nicht verfügbar, aber das (*SS*)-Diamin bindet bevorzugt den (*R*)-Alkohol. Chirale Alkene ohne ein allylisches, OH-substituiertes Stereozentrum zeigen wesentlich niedrigere Komplexierungsselektivitäten. Dies legt nahe, daß eine spezielle anziehende Wechselwirkung unter Einbeziehung der Hydroxygruppe eine entscheidende Rolle spielt.^[100]

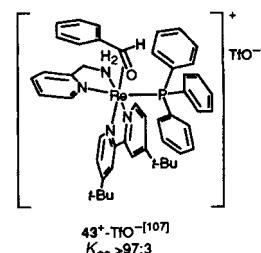
Ein weiterer konzeptioneller Schritt läge in der selektiven Reaktion (oder „kinetischen Racematspaltung“) von nur einem Enantiomer eines chiralen Alkens. Natürlich müssen derartige Prozesse nicht zwangsläufig auf Metall-Alkenkomplexen basieren. Es wird hier jedoch nur diese Verbindungsklasse betrachtet. Ein relativ frühes Beispiel ist die (BINAP)-Ruthenium(II)-katalysierte Hydrierung von chiralen, sekundären Allylalkoholen.^[104] Die Enantiomere zeigen typischerweise 11- bis 75fache Geschwindigkeitsunterschiede. Diese vielseitigen Katalysator-Systeme bleiben jedoch schwierig zu interpretieren. Erst kürzlich wurde ein chiraler Zirconiumkatalysator gefunden, der hochselektive Carbomagnesiierungen der C=C-Einheiten von chiralen 2-Alkyldihydropyranen bewirkt.^[105] Die Enantiomere reagieren üblicherweise mit deutlich unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Ein verwandter chiraler Titankatalysator bewirkt hochselektive Hydrierungen der N=C-Doppelbindungen nur eines Enantiomers substituierter Dihydropyrrole.^[106] Für beide Systeme hat man außergewöhnlich klare Belege und Präzedenzfälle für die Strukturen der intermediären Lewis-Säure-X=C-Addukte. Daraus lassen sich überzeugende Erklärungen für die beobachteten Selektivitäten ableiten. Verwandte Komplexe und deren Transformationen werden in Abschnitt 26 genauer betrachtet.

25.5. Aldehyd- und Ketonkomplexe anderer chiraler Übergangsmetall-Lewis-Säuren

Nach unserer Kenntnis wurden nur die Komplexierungsselektivitäten eines einzigen anderen π -Adduktes eines Aldehyds mit einer chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säure, des Rhenium-Benzaldehydkomplexes **43** $^+$ - TfO^- (Schema 17E) beschrieben.^[107] Sorgfältige NMR-Messungen sprechen für eine >97:3-Mischung von Konfigurations-Diastereomeren. Die in Schema 17E dargestellte relative Konfiguration und die Re-(O=C)-Konformation sind wahrscheinlich richtig. Dieser Rezeptor hat nur

relativ wenige Freiheitsgrade und ist für Bindungsstudien, sterische Analysen von Quadranten sowie für Strukturmodifikationen und/oder Optimierungen (wie für **I** durchgeführt) gut geeignet. Es kann als wahrscheinlich angesehen werden, daß der am wenigsten und der am stärksten eingeengte Quadrant *trans* zueinander stehen.

Uns sind keine π -Komplexe zwischen prochiralen Ketonen und chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säuren bekannt.^[168] Allerdings komplexiert wahrscheinlich ein chiraler Titankatalysator Arylketone mit hoher Selektivität.

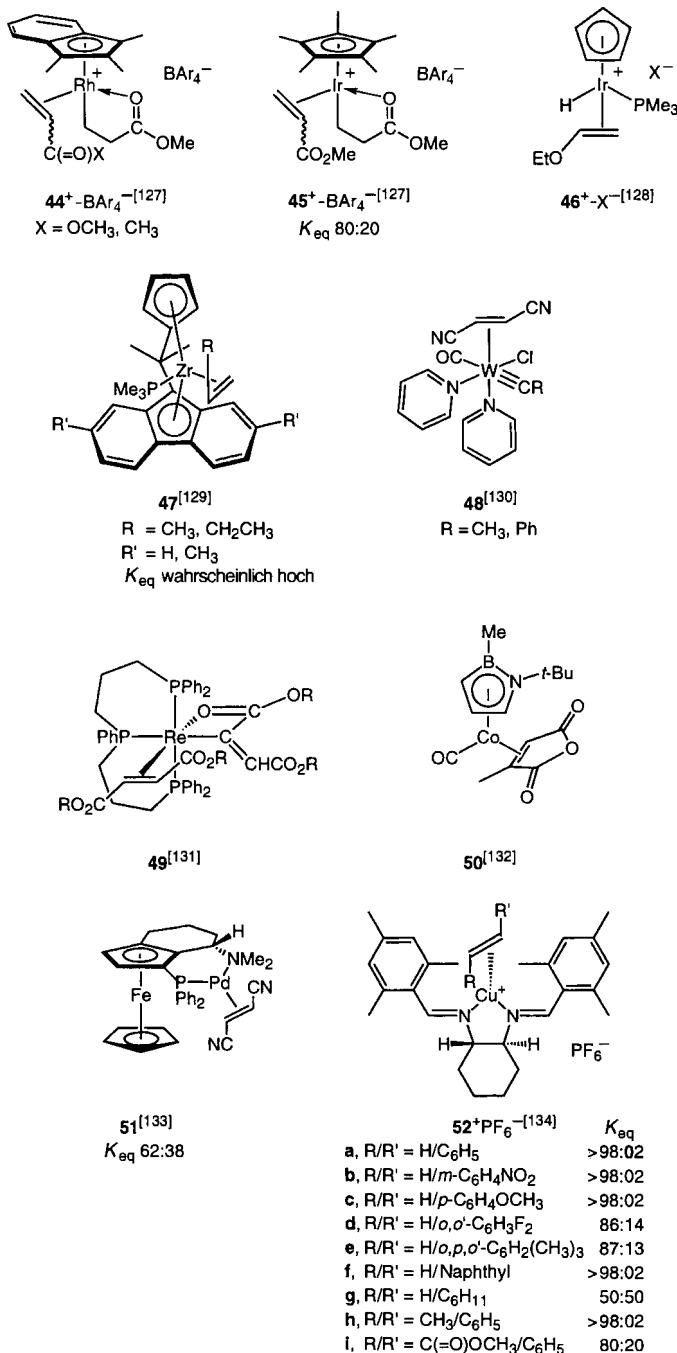


Schema 17E. Benzaldehydkomplex einer chiralen Re-Lewis-Säure.

25.6. Addendum

In Schema 17F sind weitere Komplexe von Übergangsmetall-Lewis-Säuren und prochiralen Alkenen aufgeführt, auf die wir nach Annahme dieses Aufsatzes stießen. Neben den drei d^6 - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MLL}']$ -Lewis-Säuren **44** $^+$ - BAr_4^- , **45** $^+$ - BAr_4^- und **46** $^+$ - X^- ^[127, 128] verdienen die Zirconiumkomplexe **47** besondere Beachtung.^[129] Diese können bei tiefer Temperatur kristallisiert werden, und NMR-Spektren zeigen nur ein Isomer. Bei **44** $^+$ - BAr_4^- wurden nur die Rotamere nachgewiesen, die gezeigt sind; bei **45** $^+$ - BAr_4^- wurden auch andere Rotamere nachgewiesen, und bei **46** $^+$ - X^- wurde nur über das gezeigte Isomer berichtet. Bei **48** sprechen die NMR-Daten für das Vorliegen zweier Isomere (kein Verhältnis angegeben), bei **49** und **50** wurde jeweils nur über ein Isomer berichtet. Angesichts der Vielzahl hoch enantioselektiver Transformationen, die mit eng verwandten Lewis-Säuren (siehe Schema 19) katalysiert werden, sind hohe Komplexierungsselektivitäten mit vielen Typen von Alkenen vorauszusehen.

Die C_2 -symmetrische Kupfer-Lewis-Säure **52** $^+$ - PF_6^- zeigt sehr hohe Komplexierungsselektivitäten bei einer Reihe von aromatischen Alkenen.^[134] Die Struktur des Styrolkomplexes **52a** $^+$ - PF_6^- im Kristall ist dadurch charakterisiert, daß der Phe-



Schema 17 F.

nylsubstituent in eine Spalte ragt und nahezu coplanar zu einer Mesitylgruppe und senkrecht zur anderen ist; dies ist in Einklang mit dem Vorliegen anziehender Wechselwirkungen (siehe Abschnitte 8, 11, 15 und 20). Solche „Tandem-Effekte“ sollten sich beim Design von Katalysatoren für enantioselektive Synthese nutzen lassen. Die Interpretation wird gestützt durch die viel geringere Komplexierungsselektivität von Vinylcyclohexan (**55g**⁺-PF₆⁻) und Arylalkenen mit *ortho*-Substituenten (**55d,e**⁺-PF₆⁻), in denen die Kante-auf-Fläche-Wechselwirkung nicht möglich ist. Die Komplexierungsselektivitäten sind zu hoch, um elektronische Effekte zu bestimmen, wie das bei den Verbindungen in Schema 14 gelang.

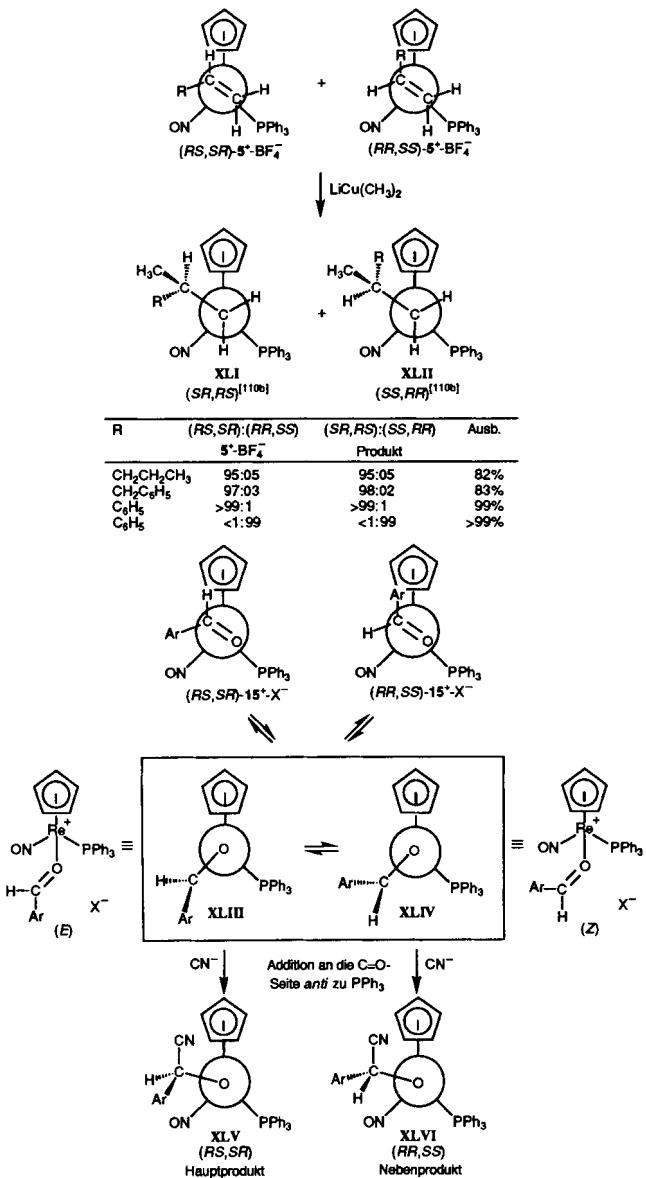
26. Komplexierung, Reaktivität und Produktselektivität

Ermöglicht das umfangreiche Material an Komplexierungsdaten, das in den vorangegangenen Abschnitten analysiert wurde, überhaupt irgendwelche Einblicke in die Reaktivität und eröffnet es Ansatzpunkte zur Optimierung der Produktselektivität? Tatsächlich hat es sich längst herumgesprochen, daß bei vielen Rh¹-katalysierten enantioselektiven Hydrierungen das weniger stabile Konfigurations-Diastereomer des intermedien Alkenkomplexes (siehe **29**, Schema 17B) das reaktivere ist.^[90, 108] Die Eigenschaften von Übergangszuständen werden jedoch üblicherweise mit den Edukt- und Produkteigenschaften korreliert und in diesem Zusammenhang interpretiert. Deshalb könnte man für eine vorgegebene Transformation die Enantioselektivitäten, die mit verschiedenen Alkentypen erreicht werden, mit den enantiofacialen Komplexierungsselektivitäten unterschiedlicher, chiraler Metallkomplexfragmente (**I**, **I-Me₅**, **I-Me₈** usw.) vergleichen. Eine derartige Korrelation könnte als Hinweis auf die sterische Verhältnisse im Übergangszustand herangezogen werden.

Betrachtet man zunächst einmal den leichter faßbaren Bereich stöchiometrischer Transformationen und speziell den Angriff eines externen Reagens auf einen π -Liganden, der zur Fixierung eines Produkt-Stereozentrums führt. Wenn die Einstellung des Konfigurations-Diastereomerengleichgewichtes langsam ist, im Vergleich zur Geschwindigkeit des Angriffs, dann lassen sich die Diastereomerenverhältnisse direkt in Produkt-Enantiomerenverhältnisse übersetzen.^[109] Die Enantioselektivitäten werden also dann hoch sein, wenn die kinetischen Komplexierungsselektivitäten hoch sind (Fall 1) oder wenn die thermodynamischen Komplexierungsselektivitäten hoch sind und das Gleichgewicht vor dem Zusatz des Reagens beeinflußt werden kann (Fall 2). Interessanterweise scheint die potentielle Bedeutung hoher kinetischer Komplexierungsselektivitäten für enantioselektive Transformationen nicht allgemein anerkannt zu sein. Im Fall 1 ist es möglich, die aktivierende Lewis-Säure, den Liganden und das angreifende Reagens in einem einfachen sequentiellen Verfahren miteinander umzusetzen. Im Fall 2 hingegen ist ein Zwischenschritt erforderlich (siehe z.B. Schema 7 für Alkenkomplexe von **I**).

Wenn die Gleichgewichtseinstellung der Konfigurations-Diastereomere im Vergleich zur Angriffs geschwindigkeit schnell ist, dann gilt das Curtin-Hammett-Prinzip^[3] und die Produkt-Enantioselektivitäten werden durch die Energieunterschiede der konkurrierenden Übergangszustände bestimmt. In einigen Fällen gibt es eine Korrelation mit den Komplexierungsselektivitäten, in anderen, z.B. bei der Rh¹-katalysierten Hydrierung, hingegen nicht.

In diesem Zusammenhang sind die Additionen von Nucleophilen an Komplexe von **I** mit monosubstituierten Alkenen und Aldehyden aufschlußreich. Wie in Schema 18 gezeigt, werden die Alkenliganden an den substituierten Kohlenstoffatomen und von dem Rheniumatom gegenüberliegenden Seite angegriffen, wobei neutrale Alkylkomplexe mit C_β-Stereozentren (**XLI**, **XLI**) entstehen.^[110] Die Enantiomeren- und Diastereomerenverhältnisse der Produkte sind identisch mit denen der Edukte. Somit sind Additionen enantio-, diastereo- und regiospezifisch.^[18] Im Gegensatz hierzu führen ähnliche Additionen



Schema 18. Beziehung zwischen Komplexierung und Reaktivität bei nucleophilen Additionen an Alken- und Aldehydkomplexe von I [110–112].

an Aldehydkomplexen zu Alkoxidkomplexen (**XLV**, **XLVI**), bei denen die Diastereomerieverhältnisse nicht mit denen der Reaktanten übereinstimmen.^[63a, 73, 111, 112] Geschwindigkeits- und andere Studien ergaben, daß die Aldehydiganden zunächst eine π - σ -Isomerisierung durchlaufen (**XLIII**, **XLIV**).^[112] Weiterhin sind zwei Grenzfälle zu erkennen: 1) Bei höheren Nucleophilkonzentrationen ist die Isomerisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt („Sättigungskinetik“); 2) bei niedrigen Nucleophilkonzentrationen ist die Addition geschwindigkeitsbestimmend. Es ist denkbar, daß im Falle einer Sättigungskinetik das Diastereomerieverhältnis des π -Komplexes (über eine „torquoselektive“^[113] Isomerisierung zu einem (*E*)- oder (*Z*)- σ -Komplex) mit dem Diastereomerieverhältnis des Alkoxidkomplexes korreliert.

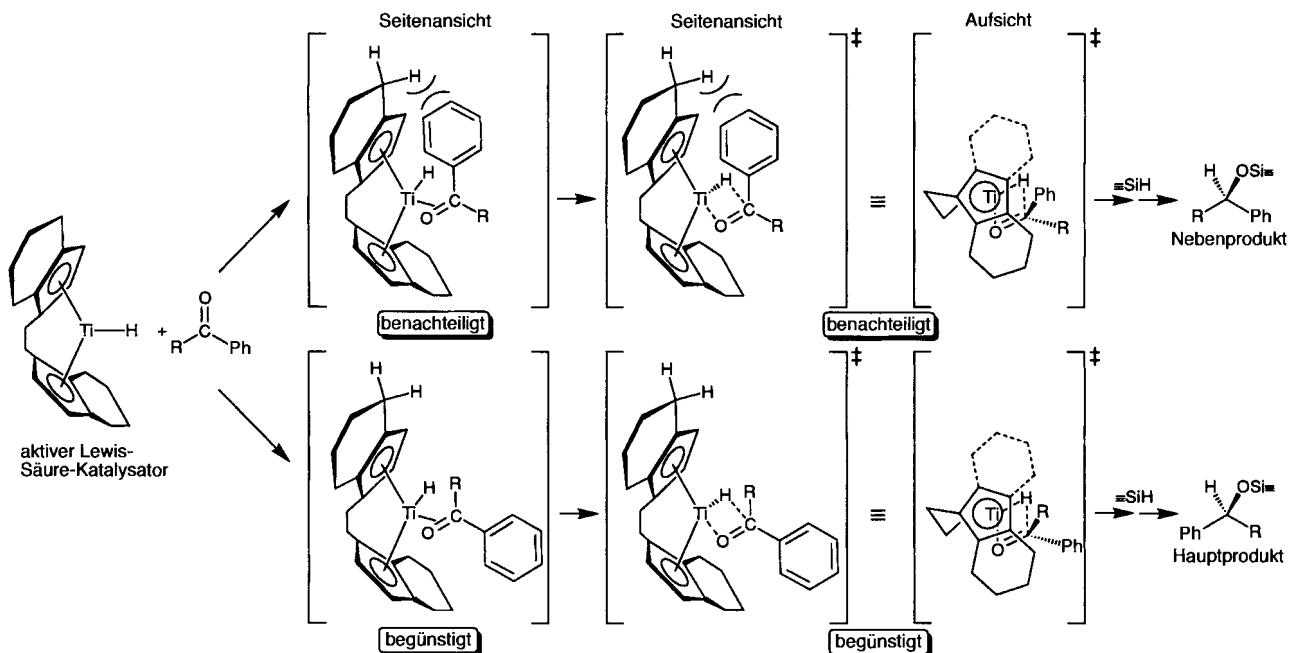
Als nächstes wollen wir die schnell wachsende Zahl von enantioselektiven Reaktionen betrachten, die durch chirale Metallocene katalysiert werden.^[5, 13a, 77, 105, 106, 114–117] Ein Beispiel

wäre die asymmetrische Hydrierung von Alkenen, die durch die in Abbildung 14 gezeigten Lanthanoidkomplexe katalysiert wird.^[17] Ein anderes Beispiel ist die in Schema 19 gezeigte, titan-katalysierte asymmetrische Hydrosilylierung von Arylketonen.^[114] Bei diesen Reaktionen ist üblicherweise ein π -Komplex des Substrats involviert. Die anschließende Wanderung eines Hydrid- oder Alkylliganden des Katalysators sorgt dann für die Fixierung eines Produktstereozirozentrums. Man nehme einmal an, daß beim stabileren Konfigurations-Diastereomer des π -Komplexes jenes M-(X=C)-Rotamer bevorzugt wird, dessen reaktives Ende *syn* zur wandernden Gruppe steht. In diesem Fall wäre eine Situation, bei der das stabilste Isomer nicht auch das reaktivste wäre, nur schwer vorstellbar. Die alternativen Ti-(O=C)-Rotamere aus Schema 19 wären sicherlich weniger stabil, und deshalb sollte man erwarten, daß die enantiofacialen Komplexbildungsselektivitäten, Reaktivitäten und Produktkonfigurationen korrelieren.^[118]

Wie es die Beispiele in den Schemata 17 zum Ausdruck bringen, gibt es nur wenige Bindungsdaten von Komplexen chiraler, geknickter Metallocen-Lewis-Säuren mit prochiralen Alkenen, Aldehyden oder Ketonen.^[119, 129] Gleichgewichtsmessungen wären von unmittelbarem Nutzen für Optimierungen in diesem wachsenden Gebiet der katalytischen Chemie, das nun auch enantioselektive Iminhydrierungen,^[104, 113] Alken-Carbomagnesierungen,^[13a, 105] Carboaluminierungen^[116] und Dien-Cyclopolymerisationen^[5a, c] einschließt. Als Beispiel für ein besonders untersuchenswertes System wurden Alken(hydrido)-niobkomplexe der Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{NbH}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHR})]$ sorgfältig charakterisiert.^[120] Es sollte möglich sein, ähnliche Alkenkomplexe chiraler Niob-Lewis-Säuren herzustellen, die Strukturmodelle für die entscheidenden Titan- und Zirconium-Zwischenstufen der voranstehend genannten Transformationen wären. Ungeachtet dessen gehen wir zur Zeit davon aus, daß die in Schema 19 dargestellte Titan-Lewis-Säure wahrscheinlich zum Rezeptortyp F gehört (Abb. 10; Spiegelbild), wobei der völlig unzugängliche und der am nächststärksten eingeengte Quadrant *cis*-ständig wären.

Natürlich spielen π -Komplexe aus chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säuren und Alkenen, Aldehyden oder Ketonen eine zentrale Rolle bei einer Vielzahl anderer katalytischer enantioselektiver Reaktionen. Auf Basis der derzeit verfügbaren Daten kann jedoch über Transformationen, bei denen die Komplexbildungsselektivitäten mit den Produktkonfigurationen korrelieren, nur spekuliert werden. Ein möglicher Fall wäre die kürzlich beschriebene Palladium-katalysierte Alkylierung von Alkenen, die in Allylposition zwei geminale Alkoxy carbonylgruppen enthalten.^[121] Die entscheidenden Zwischenprodukte könnten als Alkenkomplexe von chiralen Bis(phosphan)platin(0)-Lewis-Säuren aufgefaßt werden. Es wurden auch chirale Palladium(II)-Katalysatoren beschrieben, die unter Kombination von mono- und disubstituierten Alkenen sowie CO alternierende Copolymeren von hoher Enantiomeren-Reinheit liefern.^[13b, 122] Diese mechanistisch wohldefinierten Systeme sind für weitergehende Studien besonders geeignet.

Andere Reaktionen, deren Untersuchung sich lohnte, wären z.B. die metallkatalysierte enantioselektive Cyclopropanierung^[123] und die Epoxidierung^[124, 125] von Alkenen. Bei vielen dieser Reaktionen treten jedoch keine Alkenkomplexe als Zwischenprodukte auf. In Fällen, bei denen mit der ersten neuzubilden-



Schema 19. Wahrrscheinliche Beziehung zwischen Komplexierungsselektivität und Enantioselektivität bei einem Titanocen-Katalysator für die Hydrosilylierung von Ketonen [114]. Der Winkel zwischen dem Cp' -Liganden ist willkürlich vergrößert.

denden Bindung alle Stereozentren des Produktes festgelegt werden, kann trotzdem eine direkte Korrelation der Enantioselektivität mit den Komplexierungsselektivitäten eines spezifischen chiralen Rezeptors erwartet werden. Dies könnte zur Beurteilung der sterischen Eigenschaften des Reaktionsortes genutzt werden. In einigen Fällen werden jedoch die Stereozentren der Produkte erst in nachfolgenden Schritten festgelegt.^[124] Hier würde man keine aussagekräftigen Korrelationen erwarten.

27. Zusammenfassung

Alle Stereoisomere, die entstehen können, wenn achirale Alkene, Aldehyde und Ketone durch eine η^2 - π -Bindung mit chiralen Übergangsmetall-Lewis-Säuren verknüpft werden, wurden identifiziert (Schema 2 und erläuternder Text). Analysen zeigten, daß es nur sechs Typen von chiralen Metallkomplex-Rezeptoren gibt, die durch die relativen sterischen Eigenschaften von vier Quadranten klassifiziert werden können. Mit Hilfe der entsprechenden Quadranten-Diagramme in Abbildung 10 ist es nun leicht möglich, zahlreiche Komplexierungsselektivitätstypen vorherzusagen und zu erklären. Außerdem sind diese Diagramme gute Ausgangspunkte für verfeinerte, breiter anwendbare Komplexierungsmodelle, die verbesserte quantitative Vorhersagen ermöglichen (Abb. 13).

Mit den entwickelten Modellvorstellungen ist es insbesondere möglich geworden, solche Rezeptor-Komplexfragmente zu identifizieren, die prochirale Alkene, Aldehyde oder Ketone mit einer überlegenen enantiofacialen Selektivität zu binden vermögen. Es wurden auch rationale Wege aufgezeigt, um durch Modifikation von Rezeptor-Komplexen zu verbesserten Komplexierungsselektivitäten zu gelangen. Rezeptor-Komplexe deren sterische Eigenschaften unbekannt sind, können möglicherweise

durch die Bestimmung verschiedener Komplexierungsgleichgewichte „vermessen“ werden, wie es am Beispiel der chiralen Rhenium-Lewis-Säure I gezeigt wurde. Obwohl I noch nicht strukturell optimiert wurde, zeigt eine Durchsicht der Literatur (Abb. 17), daß diese Verbindung die höchsten Komplexierungsselektivitäten für das breiteste Spektrum an Alkenen aufweist: Aber auch andere Metallkomplexfragmente sind vielversprechend, und möglicherweise könnten noch höhere Selektivitäten erzielt werden.

Auch elektronische Effekte können in diese Komplexierungsmodelle einbezogen werden. In bestimmten Situationen können sie sogar eine wichtige Rolle spielen. Im Falle der Komplexe von I mit aromatischen Aldehyden wurde die zugrundeliegende strukturelle Basis klar und deutlich nachgewiesen. Schließlich können viele der erarbeiteten Konzepte auch auf Übergangszustände ausgeweitet werden. In einigen Fällen ist eine Korrelation zwischen Komplexierungsselektivität und Produktkonfiguration zu erwarten, in anderen aber nicht.

Dieser Übersichtsartikel zeigt den Weg zu weniger empirischen und stärker quantitativen Analysen der chiralen Erkennung auf, die im Prinzip bei allen enantioselektiven Synthesen erforderlich ist. Ein wichtiges Ziel ist es, diese Analyse auch auf σ -Komplexbildungen zu übertragen, die bei vielen Typen chiraler Lewis-Säure-vermittelter Transformationen für die Enantioselektion verantwortlich ist. Hierbei werden (*E/Z*)- und Rotamer-Gleichgewichte (Rotation um die σ -Bindung) die gleiche Rolle spielen wie die oben diskutierten Konfigurations-Diastereomere und M-(X=C)-Rotamere. In diesen Fällen werden komplementäre sterische und elektronische Effekte^[126] wirksam sein.

Wir danken den US National Institutes of Health für die Unterstützung unserer Forschung, Dr. T.-S. Peng für die Mitarbeit an einer frühen Fassung dieses Manuskriptes und der Alexander-von-

Humboldt-Stiftung für einen Senior Scientist-Forschungspreis, der die Vollendung dieses Übersichtsartikels am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität in Marburg ermöglichte.

Eingegangen am 5. Februar,
veränderte Fassung am 7. Mai 1996 [A 144]
Übersetzt von Petra M. Schmalz, Berlin

- [1] Siehe zusätzlich zu den nachfolgenden Literaturstellen: R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1994.
- [2] Übersichten über chirale Lewis-Säuren: a) K. Narasaka, *Synthesis* **1991**, 1; b) K. Maruoka, H. Yamamoto in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993, Kap. 9.
- [3] J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 83.
- [4] Ein Beispiel für eine chirale Erkennung, bei dem zwei prochirale Spezies involviert sind, wäre die Kupplung von planaren Kohlenstoff-Radikalen des Typs RR'R'C', die eine ungleiche Mischung von *dl*- (als Racemat) und *meso*-Diastereomeren liefert.
- [5] Isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen ist achiral, aber Oligomere und einige eng verwandte Polymere sind chiral. Neuere wichtige Literaturstellen: a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; b) G. Guerra, L. Cavallo, G. Moscardi, M. Vacatello, P. Corradini, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2988; c) G. W. Coates, R. M. Waymouth, *ibid.* **1993**, *115*, 91; d) M. A. Giardello, M. S. Eisen, C. L. Stern, T. J. Marks, *ibid.* **1995**, *117*, 12114.
- [6] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151.
- [7] Es gibt viel Literatur zum Thema Quantifizierung und Analyse der Bindungsstärke zwischen Lewis-Säuren und -Basen. Neuere wichtige Literaturstellen: a) I. D. Brown, A. Skowron, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3401; b) P. Laszlo, M. Teston, *ibid.* **1990**, *112*, 8750.
- [8] Zu gängigen Definitionen siehe: E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1994, Glossar, S. 1191–1210. Für zusätzliche Analysen der Seitendifferenzierung der C=C-, C=O- und C=N-Gruppen in ungesättigten organischen Verbindungen siehe: S. A. Kaloustian, M. K. Kaloustian, *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 56.
- [9] Prinzipiell könnten solche Diastereomere auch durch eine Drehung des metallgebundenen =CHR-Restes ineinander übergehen, ohne daß dabei die =CH₂-Einheit verändert wird. Mit Hilfe einer *cis*- oder *trans*-Deuterium-Markierung kann man diese Reaktionsverläufe unterscheiden.
- [10] G. Paairo, A. Panunzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5148.
- [11] Zur R/S-Nomenklatur an Metallstereozentren siehe: a) C. Lecomte, Y. Dusaussoy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dorman, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67; b) K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598; c) T. E. Sloan, *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1.
- [12] In synclinalen (sc) M-(C=C)-Rotameren bestimmen einerseits die Substituenten am Metall mit den höchsten R/S-Prioritäten ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) für die meisten in diesem Aufsatz erwähnten Verbindungen [11] und andererseits die C=C-Centroide (=CHR > =CH₃) die $60 \pm 30^\circ$ Torsionswinkel. In anticalinalen (ac), synperiplanaren (sp) und antiperiplanaren (ap) M-(C=C)-Rotameren bestimmen diese Substituenten die $(120 \pm 30)^\circ$, $(0 \pm 30)^\circ$ bzw. $(180 \pm 30)^\circ$ Torsionswinkel. Siehe Tabelle 2.2 in Lit. [8].
- [13] a) Für ein Beispiel mit einem *cis*-Cycloalken und einer chiralen Zircon-Lewis-Säure siehe: M. T. Didiuk, C. W. Johannes, J. P. Morken, A. M. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7097; b) Für ein Beispiel mit *cis*-2-Buten und einer chiralen Palladium-Lewis-Säure siehe: Z. Jiang, A. Sen, *ibid.* **1995**, *117*, 4455.
- [14] a) M. Herberhold, *Metal π-Complexes*, Vol. II, Elsevier, New York, 1974, Teil 2; b) D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 47–75.
- [15] Quadranten-Diagramme tauchen in der älteren Literatur im Zusammenhang mit enantioselektiven Hydrierungen und Hydroformylierungen von Alkenen mit chiralen Rh^I-Katalysatoren auf [16a, b]. Die Autoren haben versucht, die älteste Anwendung eines Quadranten-Diagramms zur Analyse irgendeiner Reaktion, die von einem prochiralen Alken zu einem chiralen Produkt führt, zu finden. Da es keinen systematischen Weg zur Durchführung einer derartigen Suche gibt, sind Beispiele von Lesern willkommen. Erst kürzlich sind einige stark stilisierte Versionen von Quadranten-Diagrammen aufgetaucht [16c].
- [16] a) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106; b) G. Consiglio, P. Pino, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *105*, 77; c) K. B. Sharpless, W. Amberg, M. Beller, H. Chen, J. Hartung, Y. Kawamami, D. Lübben, E. Manoury, Y. Ogino, T. Shiba, T. Ukita, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4585; d) H. C. Kolb, M. S. Van Nieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483.
- [17] a) D. White, N. J. Coville, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 95; b) Kraftfeldrechnungen zur Größe der Alkenliganden: D. P. White, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2718.
- [18] Lit. [8], S. 690–700.
- [19] a) O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4308; b) T. C. T. Chang, B. M. Foxman, M. Rosenblum, C. Stockman, *ibid.* **1981**, *103*, 7361; c) A. D. Cameron, V. H. Smith, Jr., M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1037.
- [20] Zuerst wird der Schnittpunkt einer senkrecht zur Olefinebene stehenden und durch das Metallzentrum verlaufenden Linie mit der C=C-Bindung bestimmt (Punkt X). Die Verschiebung von Punkt X aus dem Mittelpunkt der C=C-Bindung wird dann durch die Hälfte der C=C-Bindungslänge dividiert und als Prozentzahl ausgedrückt.
- [21] S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 33.
- [22] Molekülorbital-Analysen sagen voraus, daß die diamagnetischen Sechzehn-Valenzelektronen-d⁶-Spezies [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{L})(\text{L}')$] pyramidale Grundzustände haben und nicht planare. P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 536; Siehe auch: P. Hamon, L. Toupet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* **1996**, *15*, 10.
- [23] Unseres Wissens nach, wurde über die ersten Addukte von I 1979 berichtet: W. Tam, W. K. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1589.
- [24] Sechzehn-Valenzelektronen-Komplexe von Übergangsmetallen der ersten, zweiten und dritten Reihe sind wesentlich weniger stabil als die Achtzehn-Valenzelektronen-Pendants, wobei die Unterschiede bei der dritten Reihe am größten sind: C. P. Casey, T. L. Underiner, P. C. Vosejka, J. A. Gavney, Jr., P. Kiprof, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10826, zit. Lit.
- [25] Der Vektor, der die Rheniumatome und Cyclopentadienyl-Centroide von I–III verbindet, reicht tatsächlich bis hinter die Papierebene. Im Gegensatz dazu liegen die Rhenium-Stickstoff- und die Rhenium-Phosphor-Bindung in der Papierebene. Obwohl dies den sterischen Effekt des Cyclopentadienyl-liganden etwas verringert, zeigen die Kristallstrukturanalysen von Lewis-Base-Addukten des Typs II und III immer ein oder zwei X-Re-Cp-(Kohlenstoff)-Winkel, die kleiner als 90° sind. Somit reicht der Cyclopentadienyl-ligand in die Papierebene hinein.
- [26] G. L. Crocco, K. E. Lee, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2819.
- [27] Andere relevante Daten siehe: a) S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, M. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5711; b) S. C. Mackie, M. C. Baird, *Organometallics* **1992**, *11*, 3712.
- [28] a) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 592; b) W. A. Kiel, G.-Y. Lin, A. G. Constable, F. B. McCormick, C. E. Strouse, O. Eisenstein, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4865; c) P. T. Czech, J. A. Gladysz, R. F. Fenske, *Organometallics* **1989**, *8*, 1810.
- [29] a) D. L. Lichtenberger, A. R. Rai-Chaudhuri, M. J. Seidel, J. A. Gladysz, S. K. Agbossou, A. Igau, C. H. Winter, *Organometallics* **1991**, *10*, 1355; b) D. L. Lichtenberger, N. E. Gruhn, A. Rai-Chaudhuri, S. K. Renshaw, J. A. Gladysz, J. Seyler, A. Igau, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] Beispielsweise wird ein C≡C-Substituent durch π -Alkin-Liganden in die Spalte des sprünglichen PPh₃-Liganden dirigiert: J. J. Kowalczyk, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1991**, *10*, 1079.
- [31] a) F. Agbossou, E. J. O'Connor, C. M. Garner, N. Quirós Méndez, J. M. Fernández, A. T. Patton, J. A. Ramsden, J. A. Gladysz, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 211; b) Verbesserte Verfahren für die Einführung von PPh₃: Y. Zhou, M. A. Dewey, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3918.
- [32] J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1989**, *8*, 207.
- [33] J. J. Kowalczyk, S. K. Agbossou, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 333.
- [34] M. A. Dewey, Y. Zhou, Y. Liu, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3924.
- [35] G. S. Bodner, T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1990**, *9*, 1191.
- [36] Y. Wang, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 213.
- [37] T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 442.
- [38] a) Die Konfiguration am Rheniumzentrum wird zuerst festgelegt [11], gefolgt von den Konfigurationen der =CHR-Stereozentren [10]. Bei Komplexen mit zwei =CHR-Stereozentren wird die Konfiguration des Kohlenstoffatoms mit der höheren Cahn-Ingold-Prelog-Priorität (z.B. =CHCH₃ > =CHCH₃) zuerst angegeben. Wenn die Prioritäten gleich sind, wird zuerst die Konfiguration der =CHR-Gruppe angegeben, die *anti* zum PPh₃-Liganden steht. b) Die Konfiguration eines gegebenen Kohlenstoffatoms wird durch eine 180° -Rotation um die Re-(C=C)-Achse nicht beeinflußt. Wenn jedoch die vorab beschriebene Konvention auf die symmetrischen *cis*-Alkenkomplexe von Schema 8 angewendet wird, gibt es eine deutliche Inversion. c) In zahlreichen Schemata ist nur das eine Enantiomer eines Racemats dargestellt. Das entspricht immer dem ersten Enantiomer, das in der Diastereomer-Benennung aufgeführt ist, z.B. (*R,S*)-Enantiomer bei einem (*RS,SR*)-Diastereomer.
- [39] a) In vielen Fällen wurden die Messungen wiederholt durchgeführt, und die Standardabweichungen sind viel kleiner. b) Wenn nicht anders vermerkt, liegt die Nachweisgrenze bei 1 %. Daher impliziert ein Verhältnis von $>99:1$, daß das zweite Isomer nicht nachgewiesen werden kann. In solchen Fällen ist entweder eine authentische angereicherte Probe des zweiten Isomers verfügbar oder zwei Isomere einer eng verwandten Verbindung sind unter vergleichbaren Bedingungen leicht nachweisbar.
- [40] C. Roger, T.-S. Peng, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 163.
- [41] T.-S. Peng, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4174.

- [42] Bis heute wurden für das in Schema 7 dargestellte Gleichgewicht keine signifikanten Geogenanion-Effekte nachgewiesen. Zum Beispiel liefern **5e**⁺-PF₆⁻ und **5h**⁺-PF₆⁻ 92:8 und >99:1 RS,SR/RR,SS-Verhältnisse [36]. Ähnliche Daten liegen für die π -Aldehydkomplexe von I vor.
- [43] E. L. Eliel, M. Manoharan, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1959.
- [44] Dies kann auch als Effekt zweier zueinander senkrecht stehender ungesättigter Gruppen angesehen werden: a) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897; siehe Abschnitt 6-8; b) Übersicht: M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665; c) I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3755; d) K. D. Schladetzky, T. S. Haque, S. H. Gellman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4108; e) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Organometallics* **1996**, *15*, 3616, zit. Lit.
- [45] J. Pu, T.-S. Peng, C. L. Mayne, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 2686.
- [46] J. J. Kowalczyk, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 729.
- [47] Einige dieser Daten wurden im Teil „Discussion“ von Lit. [45] beschrieben, andere wurden durch B. J. Boone bestimmt und sind direkt in diesen Aufsatz eingeflossen.
- [48] T.-S. Peng, J. Pu, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1994**, *13*, 929.
- [49] T.-S. Peng, Y. Wang, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 4535.
- [50] Y. Wang, F. Agbossou, D. M. Dalton, Y. Liu, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 2699.
- [51] a) Da diese Reaktionen nach assoziativen Substitutionsmechanismen verlaufen (Schema 5) [34], vermuten wir, daß die im Vergleich zu den π -Addukten weniger eingeengten σ -O=C-Addukte zuerst gebildet werden. Die größere Nucleophilie der O=C-Gruppe ließe sich dann durch die geringere Größe (Abwesenheit von Substituenten am Sauerstoffatom), sowie durch das energetisch höher liegende, nicht bindende Sauerstoff-HOMO und den stärkeren Bindungsdipol erklären. Nichtkonjugierte Analoga wie 5-Hexen-2-on verhalten sich ähnlich: E. J. Fairfax, Diplomarbeit, University of Utah, **1993**; b) Für ähnliche Ergebnisse mit achiralen Osmium-Lewis-Säuren, [Os(NH₃)₅]²⁺, siehe: W. D. Harman, W. P. Schaefer, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2682.
- [52] Für eine unabhängige Synthese dieser Verbindung (>98:2 RS,SR/RR,SS) sowie des Allylalkohol- und des 3-Buten-1-ol-Adduktes an I (sowie noch anderer verwandter Addukte von I) siehe S. Legoupis, C. Crévisy, J.-C. Guillemin, R. Grée, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1225.
- [53] G. A. Stark, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1994**, *13*, 4523.
- [54] J. Pu, T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 3232.
- [55] M. Sanau, T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 235.
- [56] Weiterführende Literatur: a) J. W. Faller, B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 99; b) E. Bye, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5893; c) H. Brunner, B. Hammer, C. Krüger, K. Angermund, I. Bernal, *Organometallics* **1985**, *4*, 1063; d) S. G. Davies, A. E. Derome, J. P. McNally, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2854; e) J. Polowin, S. C. Mackie, M. C. Baird, *Organometallics* **1992**, *11*, 3724; f) S. Garner, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 533; g) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 866.
- [57] N. Quirós Méndez, J. W. Seyler, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2323.
- [58] N. Quirós Méndez, C. L. Mayne, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1475.
- [59] a) B. J. Boone, D. P. Klein, N. Quirós Méndez, J. W. Seyler, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 279; b) B. J. Boone, D. P. Klein, J. W. Seyler, N. Quirós Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2411.
- [60] a) Die Kristallstrukturen der drei nahe verwandten Platin(II)-Komplexe mit p-Nitrostyrol-, Styrol- und p-Dimethylaminostyrol-Liganden wurden bestimmt. Die Pt-CHAr-Bindungslängen nehmen gleichmäßig von 2.216(11) über 2.236(10) bis 2.262(16) Å zu, während die Pt-CH₂-Bindungslängen 2.174(13), 2.180(12) bzw. 2.137(17) Å betragen [60b]. Die Pd-CHAr-Bindungslängen nehmen in der Reihe der Komplexe von p-Chlorstyrol, Styrol und p-Methoxystyrol gleichmäßig von 2.235(6) über 2.255(6) bis zu 2.264(5) Å zu (Pd-CH₂: 2.187(6), 2.182(5) bzw. 2.182(5) Å [60c]; S. C. Nyburg, K. Simpson, W. Wong-Ng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1865; c) K. Miki, O. Shiotani, Y. Kai, N. Kasai, H. Kanatani, H. Kurosawa, *Organometallics* **1983**, *2*, 585.
- [61] S. C. Peacock, L. A. Domeier, F. C. A. Gaeta, R. C. Helgeson, J. M. Timko, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8190.
- [62] a) S. Chang, R. M. Heid, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 669, zit. Lit.; b) T. V. Rajanbabu, A. L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6325, zit. Lit.; c) J. M. Hawkins, S. Loren, M. Nambu, *ibid.* **1994**, *116*, 1657; d) A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 931.
- [63] a) C. M. Garner, N. Quirós Méndez, J. J. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5146; b) D. P. Klein, N. Quirós Méndez, J. W. Seyler, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 157; c) Ein Trifluoroacetaldehydkomplex von I konnte ebenfalls isoliert werden. Das RS,SR/RR,SS-Verhältnis (99:1 in CD₃NO₂) konnte wegen der geringen Löslichkeit nicht unter denselben Bedingungen wie der Acetaldehydkomplex **16a**⁺ BF₄⁻ gemessen werden: G. A. Stark, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5509.
- [64] Y. Wang, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1994**, *13*, 2164.
- [65] a) W. E. Buhro, S. Georgiou, J. M. Fernández, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1986**, *5*, 956; b) W. E. Buhro, M. C. Etter, S. Georgiou, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, *ibid.* **1987**, *6*, 1150; c) F. B. McCormick, *ibid.* **1984**, *3*, 1924.
- [66] W. A. Schenk, N. Burzlaff, H. Burzlaff, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1633.
- [67] D. P. Klein, D. M. Dalton, N. Quirós Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, C7.
- [68] a) Zu einem Titan- π -Keton-Komplex siehe: J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1992**, *11*, 1771; b) zu Zirconium- π -Keton-Komplexen siehe F. R. Askham, K. M. Carroll, S. J. Alexander, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *ibid.* **1993**, *12*, 4810, zit. Lit.; c) L. Giannini, E. Solari, A. Zanolli-Gerosa, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 85; d) N. Peulecke, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 1340; e) Literatur zu Nickel- und Palladium- π -Keton-Komplexen siehe Y.-H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 298.
- [69] Eine der einfacheren Betrachtungsweisen kann am Beispiel von *cis*-2-Penten illustriert werden. Den Methyl- und Ethyl-Substituenten werden bestimmte Werte (willkürlich) zugeordnet. Diese wirken als Multiplikatoren für die Säulenhöhen der besetzten Quadranten. Die Summe wird als sterische Energie angesehen. Mit Methyl = 1 und Ethyl = 2 liefert der Rezeptor A Energiewerte von 6, 7, 8 und 9 Einheiten für die vier möglichen Isomere.
- [70] a) D. L. Lichtenberger, G. E. Kellogg, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 379; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, New York, **1992**, S. 47; c) J. R. Sowa, Jr., R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2537.
- [71] T.-S. Peng, C. H. Winter, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2534.
- [72] Interessanterweise zeigen Alkene mit I-Me₅ keine höheren kinetischen Komplexierungsselektivitäten als mit dem weniger eingeengten Analogon I. Tatsächlich bildet sich im Falle des 1-Pentenkomplexes 5-Me₅⁺-BF₄⁻ das weniger stabile (RR,SS)-Diastereomer schneller [71].
- [73] F. Agbossou, J. A. Ramsden, Y.-H. Huang, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1992**, *11*, 693.
- [74] P. G. Gassman, J. W. Mickelson, J. R. Sowa, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6942.
- [75] a) J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413; b) J. P. Collman, X. Zhang, K. Wong, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6245; c) E. Rose, A. Kossanyi, M. Quelquejeu, M. Soleilhavoup, F. Duwavran, N. Bernard, A. Lecas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1567.
- [76] Diese Verallgemeinerungen sind nicht notwendigerweise auf chirale, C₂-symmetrische *trans*- oder *cis*-Alkene beschränkt. Betrachtet man beispielsweise ein racemisches *trans*-Cycloalken mit einer entfernt gelegenen geminalen Dimethylgruppe im Rückgrat, dann gäbe es zwei M-(C=C)-Rotamere für jedes Konfigurations-Diastereomer. Beide Rotamere des einen Diastereomers wären jedoch wahrscheinlich stabiler als die beiden Rotamere des anderen. Alternativ könnte ein C₂-symmetrischer, chiraler Rezeptor eingesetzt werden; in diesem Fall würde es wiederum ein M-(C=C)-Rotamer für jedes Diastereomer geben.
- [77] a) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. Sabat, A. L. Rheingold, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10212; b) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *ibid.* **1994**, *116*, 10241; c) C. M. Haar, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, *15*, 1765; d) Ähnliche neuere Synthesen siehe: L. Bell, R. J. Whitby, R. V. H. Jones, M. C. H. Standen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7139.
- [78] a) J.-M. Zhuang, D. Sutton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1516; b) Zu ähnlichen Alkenkomplexen siehe: Y.-X. He, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, D. Sutton, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 37.
- [79] a) M. Brookhart, J. R. Tucker, G. R. Husk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 258; b) Siehe auch K. R. Aris, J. M. Brown, K. A. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2222.
- [80] D. L. Reger, C. J. Coleman, P. J. McElligott, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 73.
- [81] D. L. Reger, C. J. Coleman, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3155.
- [82] J. W. Faller, B. V. Johnson, C. D. Schaeffer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1395.
- [83] M. Herberhold, H. Alt, C. G. Kreiter, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 300.
- [84] a) K. H. Dötz, C. Lyon, J. Rott, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 117; b) Viele Addukte von (η^5 -C₅H₅)Mo(NO)(CO) und chiralen Alkenen wurden beschrieben. Die folgenden Veröffentlichungen enthalten mindestens einen Komplex eines prochiralen Alkens, der durch die Reaktion eines π -Allylkomplexes gebildet wurde. Sofern nicht anders angegeben, zeigen die NMR-Spektren nur ein Konfigurationsdiastereomer; c) *trans*-CH₃CH=CHCH₂C(CH₃)₂CHO: R. D. Adams, D. F. Chodosh, J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2570; d) η^2 -1,3-Cyclooctadien: J. W. Faller, K. H. Chao, H. H. Murray, *Organometallics* **1984**, *3*, 1231; e) H₂C=C(R)CH₂X (80:20-Diastereomerengemisch für R = CH₃, X =

- SPh): W. E. VanArsdale, R. E. K. Winter, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 31; f) $H_2C=C(CH_3)CH_2CH(CN)_2$, $H_2C=CHCH_2C(CO_2CH_3)_2$, CH_2Ph : *Organometallics* **1986**, 5, 645; g) $H_2C=CRCH_2M(CO)_5$: H.-J. Müller, U. Nagel, W. Beck, *ibid.* **1987**, 6, 193; h) Cyclopentenonenon: R. H. Yu, J. S. McCallum, L. S. Liebeskind, *ibid.* **1994**, 13, 1476.
- [85] a) G. Consiglio, P. Pregosin, F. Morandini, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 345; b) G. Consiglio, F. Morandini, *ibid.* **1986**, 310, C66; c) G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 761.
- [86] a) A. D. Poole, V. C. Gibson, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 237; b) A. D. Poole, Dissertation, University of Durham, UK, **1992**.
- [87] V. C. Gibson, A. D. Poole, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2261.
- [88] S. E. Kegley, K. A. Walter, D. T. Bergstrom, D. K. MacFarland, B. G. Young, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, 12, 2339.
- [89] J. W. Faller, K. I. Chase, *Organometallics* **1995**, 14, 1592.
- [90] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1746.
- [91] Über einige dieser Untersuchungen wird berichtet in: K. Saito, K. Kashiybara, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 291.
- [92] a) H. Boucher, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6253; b) R. G. Ball, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1871, zit. Lit.
- [93] S. Shinoda, Y. Sudo, Y. Yamaguchi, T. Iwayanagi, Y. Saito, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, 93.
- [94] S. Shinoda, Y. Yamaguchi, Y. Saito, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 673.
- [95] a) A. de Renzi, B. di Blasio, A. Saporito, M. Scalzone, A. Vitagliano, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 960; b) V. G. Albano, F. Demartin, A. De Renzi, G. Morelli, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 149, 253.
- [96] H. van der Poel, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2950.
- [97] a) L. E. Erickson, G. S. Jones, J. L. Blanchard, K. J. Ahmed, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3147; b) L. E. Erickson, P. Hayes, J. J. Hooper, K. F. Morris, S. A. Newbrough, M. Van Os, P. Slangen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 284.
- [98] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1521.
- [99] M. E. Cucciolito, M. A. Jama, F. Giordano, A. Vitagliano, V. De Felice, *Organometallics* **1995**, 14, 1152.
- [100] Zu Wasserstoffbrückenbindungen mit koordinierten NRR'H Gruppen gibt es viele Beispiele. Siehe Lit. [102a] und a) M. A. Dewey, D. A. Knight, D. P. Klein, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4995; b) D. Braga, F. Grepioni, P. Sabatino, G. R. Desiraju, *Organometallics* **1994**, 13, 3532; c) L. E. Erickson, unveröffentlichte Ergebnisse über NMR-Experimente und Platin Addukte von Alkenen mit anderen Wasserstoffbrückenbindungs-Acceptoren.
- [101] a) A. C. Cope, C. R. Ganellin, H. W. Johnson, Jr., T. V. van Auken, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3276; b) A. C. Cope, J. K. Hecht, H. W. Johnson, Jr., H. Keller, H. J. S. Winkler, *ibid.* **1966**, 88, 761.
- [102] Zu anderen Addukten über chirale Platin-Lewis-Säuren und chirale Alkene siehe: a) G. Uccello-Barretta, R. Lazzaroni, C. Bertucci, P. Salvadori, *Organometallics* **1987**, 6, 550; b) R. Fulwood, D. Parker, G. Ferguson, B. Kaltner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 419, 269; c) M. Goldman, Z. Kustanovich, S. Weinstein, A. Tishbee, E. Gil-Av, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1093; d) Beispiele sind zu finden in Lit. [97], [99], und [100c].
- [103] M. E. Cucciolito, F. Ruffo, A. Vitagliano, M. Funicello, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 169.
- [104] M. Kitamura, I. Kasahara, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 708. Weitere Beispiele und Analysen finden sich in [1].
- [105] a) J. P. Morken, M. T. Didiuk, M. S. Visser, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3123; b) M. S. Visser, J. P. A. Harrity, A. H. Hoveyda, *ibid.* **1996**, 118, 3779; c) M. S. Visser, N. M. Heron, M. T. Didiuk, J. F. Sagal, A. H. Hoveyda, *ibid.* **1996**, 118, 4291.
- [106] A. Viso, N. E. Lee, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9373.
- [107] S. D. Orth, J. Barrera, M. Sabat, W. D. Harman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3026.
- [108] Neuere weiterführende Literatur: a) J. S. Giovannetti, C. M. Kelly, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4040; b) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *ibid.* **1993**, 115, 10125; c) J. Albrecht, U. Nagel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 407.
- [109] Dies setzt voraus, daß Coreaktanten jedes Diastereomer auf gleiche Weise, z.B. die C=C-Seite syn oder anti zum Metall, wie bei einer stereospezifischen [8] Reaktion angreifen.
- [110] a) T.-S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1857; b) Bei diesen Additionen haben die Reaktanten und Produkte die gleiche relative Konfiguration am Rhodiumzentrum. Die R/S-Benennung ändert sich jedoch [11, 37].
- [111] D. M. Dalton, C. M. Garner, J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6823.
- [112] D. P. Klein, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8710.
- [113] B. E. Thomas, IV, J. D. Evanseck, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4165.
- [114] M. B. Carter, B. Schiøtt, A. Gutiérrez, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11667.
- [115] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11703, und frühere zitierte Arbeiten.
- [116] D. Y. Kondakov, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1577.
- [117] Übersicht: A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1263.
- [118] Genaugenommen würden die exakten Enantiomerenverhältnisse unter Curtin-Hammett-Kontrolle verbleiben, wenn man davon ausgeht, daß die diastereomeren π -X=C-Komplexe schnell äquilibrieren (relativ zur Zeitskala der Wanderung).
- [119] Chelatisierende Alken-Addukte wurden bereits charakterisiert: Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5867.
- [120] B. J. Burger, B. D. Santarsiero, M. S. Trimmer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3134.
- [121] a) B. M. Trost, C. B. Lee, J. M. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7247; b) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 355.
- [122] a) M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7219, zit. Lit.; b) Z. Jiang, M. T. Boyer, A. Sen, *ibid.* **1995**, 117, 7037.
- [123] Neuere weiterführende Literatur: a) M. P. Doyle, W. R. Winchester, J. A. A. Hoorn, V. Lynch, S. H. Simonsen, R. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9968; b) M. P. Doyle, *Aldrichimica Acta* **1996**, 29, 3; c) H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 1247; d) A. B. Charette, C. Brochu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11367.
- [124] Weiterführende Literatur zu mechanistischen Aspekten der Jacobsen-Epoxydierung: a) W. Zhang, N. H. Lee, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 425; b) S. Chang, J. M. Galvin, E. N. Jacobsen, *ibid.* **1994**, 116, 6937; c) M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *ibid.* **1994**, 116, 9333.
- [125] Weiterführende Literatur zum Mechanismus der Sharpless-Epoxydierung: Y.-D. Wu, D. K. W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11327.
- [126] E. J. Corey, C. J. Helal, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9153.
- [127] E. Haputman, S. Sabo-Etienne, P. S. White, M. Brookhart, J. M. Garner, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8038.
- [128] H. F. Luecke, B. A. Arndtsen, P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2517.
- [129] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 522, 177.
- [130] A. Mayr, A. M. Dorries, G. A. McDermott, S. J. Geib, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7775.
- [131] Y. Kim, J. Gallucci, A. Wojciecki, *Organometallics* **1992**, 11, 1963.
- [132] G. Schmid, B. Kilanowski, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 899.
- [133] B. Jedlicka, R. E. Rüke, W. Weissensteiner, R. Fernández-Galán, F. A. Jalón, B. R. Manzano, J. Rodríguez-de la Fuente, N. Veldman, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 516, 97.
- [134] R. W. Quan, Z. Li, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8156.