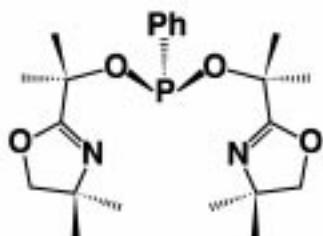
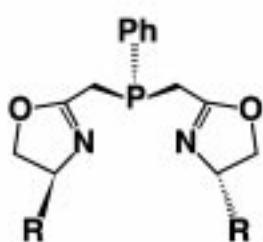


Metall-Ligand-Wechselwirkungen Hemilabilität... Hybridliganden Phosphanyloxazoline reversible Koordination



*Sensoren
dynamisches Verhalten
homogene Katalyse*

Hemilabilität von Hybridliganden und die Koordinationschemie von Oxazolinliganden

Pierre Braunstein* und Frédéric Naud*

Professor Henri B. Kagan zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Ligandendesign gewinnt auf dem Gebiet der chemischen Synthese immer mehr an Bedeutung, denn mit Hilfe von speziellen Liganden lassen sich die Eigenschaften von Komplexen in vielfältiger Weise beeinflussen. Liganden mit verschiedenen Funktionalitäten, z.B. solche mit harten und weichen Donoren, werden oft als Hybridliganden bezeichnet und zunehmend in der Molekülchemie verwendet. Zwar ist schon lange bekannt, dass die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Koordinationssphäre eines Komplexes sehr eng mit dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammenhängen, doch ist eine Voraussage des Verhaltens von Liganden schwierig, nicht nur wegen der bei diesen Veränderungen auftretenden geringen Energiedifferenzen, sondern auch wegen der beträchtlichen Diversität innerhalb des Periodensystems – ein bestimmter Ligand kann sich gegenüber verschiedenen Metallen ganz unterschiedlich verhalten, und der Austausch eines Liganden gegen

einen anderen in einem gegebenen Metallkomplex kann dessen Chemie vollkommen verändern. Neue Systeme könnten, auch rein zufällig, zu nützlichen, allgemein gültigen Konzepten führen, mit deren Hilfe Molekülstrukturen mit bestimmten Eigenschaften maßgeschneidert werden können. Einige Eigenschaften von zahlreichen Metallkomplexen mit Hybridliganden lassen sich mit der „Hemilabilität“ dieser Liganden erklären – einem sehr nützlichen Konzept, um die Eigenschaften der Metallkomplexe zu deuten und um neue Systeme für die molekulare Aktivierung und die homogene Katalyse sowie funktionelle Materialien und Sensoren für niedermolekulare Verbindungen zu entwerfen. In der homogenen enantioselektiven Katalyse wird in einem metallvermittelten Prozess durch sterische und/oder elektronische Kontrolle ein Stereoisomer bevorzugt gebildet. Die Verwendung von Liganden mit einem oder mehreren chiralen Oxazolinresten in diesen metallkatalysierten Reaktionen

führte in vielen Fällen zu guten Ergebnissen. Die Einführung von Oxazolinresten in multifunktionelle Liganden erhöht deren Komplexität und die Wahrscheinlichkeit, dass hemilabile Eigenschaften auftreten, die bis vor kurzem in der Oxazolinchemie noch nicht beobachtet worden sind. In diesem Übersichtsartikel werden wir zunächst kurz auf die Definitionen und die Anwendungsmöglichkeiten hemilabiler Liganden eingehen, dann die Hauptklassen der Liganden mit einem oder mehreren Oxazolinresten vorstellen, wobei der Schwerpunkt auf den Hybridliganden liegt, und abschließend erläutern, warum die Kombination dieser beiden Aspekte des Ligandendesigns besonders viel versprechend erscheint.

Stichwörter: Homogene Katalyse • Hybridliganden • Koordinationschemie • Ligandendesign • Sensoren

1. Einleitung

In den letzten Jahren standen zwei ursprünglich voneinander unabhängige Forschungsgebiete der Koordinationschemie und der metallorganischen Chemie im Mittelpunkt des

Interesses, auf deren Kombination wir in diesem Artikel näher eingehen wollen: die Hemilabilität der mehrzähnigen, an Übergangsmetalle koordinierten Hybridliganden und die Eigenschaften von Komplexen mit Oxazolinliganden. Das Interesse an hemilabilen Liganden beruht auf ihrer Fähigkeit, sowohl während der Reaktion freie Koordinationsstellen am Metall zur Verfügung zu stellen, die in der nichtaktivierten Verbindung „maskiert“ sind, als auch reaktive Intermediate zu stabilisieren. So konzentrierten sich die Untersuchungen anfangs hauptsächlich auf die reversible Koordination, die stöchiometrische und katalytische Aktivierung sowie den

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. F. Naud
Laboratoire de Chimie de Coordination, UMR 7513 CNRS
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 388-416-030
E-mail: braunst@chimie.u-strasbg.fr

Transport niedermolekularer Verbindungen. In einer Reihe von Reaktionen wie Hydrierungen, Carbonylierungen/Decarbonylierungen, Hydroformylierungen von Olefinen und Epoxiden, Allylierungen, Epoxidierungen, Olefin-(Co)dimerisierungen und Copolymerisationen sowie ringöffnende Metathesepolymerisationen sind Komplexe mit diesem Ligandentyp katalytisch aktiv.^[1, 2] Weiterhin wird die Aktivierung kleiner Moleküle durch reversible Koordination an ein Metallzentrum in Hinblick auf die Entwicklung von Sensoren niedermolekularer Verbindungen, insbesondere CO, untersucht.^[3, 4] Die geringen Energieunterschiede, die bei den dynamischen Prozessen auftreten und die die Grundlage der Hemilabilität bilden, liegen oft in der Größenordnung von 50 kJ mol⁻¹. Dies erklärt die Schwierigkeiten, aber auch die Herausforderung beim Design von Systemen mit speziellen Eigenschaften. Die konzeptionellen und analytischen Entwicklungen im Zusammenhang mit molekularer Koordination und metallorganischer Chemie haben auch in anderen Bereichen, z.B. der heterogenen Katalyse, der Oberflächenchemie und der bioanorganischen Chemie, zu neuen Ansätzen geführt. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden, aber es ist erwähnenswert, dass einige Metalloenzyme über einen Aktivierungsmechanismus reagieren, der mit

der Hemilabilität zusammenhängt. Hierbei geht die Anlagerung eines Wassermoleküls der Spaltung einer Zn-Cystein-Bindung voraus, wenn das Metalloenzym aus der inaktiven in die aktive Form übergeht.^[5, 6] Weiterhin können durch Seitenketten mit Imidazoleinheiten doppelt funktionalisierte Porphyrine aufgrund ihres hemilabilen Verhaltens O₂ oder CO reversibel binden, wobei eine koordinierende Seitenkette durch das eintretende Molekül ersetzt wird.^[7] Die Verwendung von Hybridliganden mit deutlich verschiedenen funktionellen Gruppen wie harten und weichen Donoratomen nimmt in der Molekülchemie größtenteils deswegen zu, weil sich diese Liganden in der Koordinationsphäre eines Metallkomplexes hemilabil verhalten können.

Seit ihrem ersten Einsatz in der asymmetrischen Katalyse im Jahr 1986 werden Liganden mit Oxazolineinheiten intensiv untersucht. Sie wurden bei der Monophenylierung von Diolen^[8, 9] und der Hydrosilylierung von Ketonen verwendet.^[10–12] In der asymmetrischen Katalyse werden Komplexe mit einem chiralen Liganden eingesetzt, der einen metallvermittelten Prozess sterisch und/oder elektronisch steuert, so dass ein Stereoisomer bevorzugt entsteht.^[13] Liganden mit einem oder mehreren chiralen Oxazolinresten sind nachweislich sehr effektiv in verschiedenen metallkatalysierten Reaktionen.

Pierre Braunstein studierte Chemie an der Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse (Frankreich). Nach der Promotion zum Dr. Ing. in Strasbourg bei Prof. J. Dehand war er als Postdoktorand am University College London bei Sir R. S. Nyholm tätig. Nach seinem Doctorat d'Etat (Université Louis Pasteur) ging er zu Prof. E. O. Fischer an die Technische Universität München (Alexander-von-Humboldt-Stipendiat). Er ist Forschungsdirektor des CNRS und Direktor des Laboratoire de Chimie de Coordination (UMR 7513 CNRS), Université Louis Pasteur, Strasbourg. Der Schwerpunkt seiner Forschungen liegt auf der anorganischen und metallorganischen Chemie der Übergangs- und Hauptgruppenelemente. Er ist Autor oder Coautor von über 290 Veröffentlichungen und Übersichtsartikeln, Herausgeber des „New Journal of Chemistry“ sowie der „Dalton Transactions“ und gehört oder gehörte dem Beirat vieler internationaler Zeitschriften an. Er ist Korrespondenzmitglied der Académie des Sciences (Paris) und Fellow der Royal Society of Chemistry. Zahlreiche Auszeichnungen hat er erhalten, darunter den Alexander-von-Humboldt-Forschungspreis (1988), die CNRS-Silbermedaille (1989), den Max-Planck-Forschungspreis (1991), den Raymond-Beer-Preis der französischen chemischen Gesellschaft (1995), den ersten Paul Sabatier–Miguel Catalá Award (1998) und den Victor Grignard–Georg Wittig Award (1999).



P. Braunstein



F. Naud

Frédéric Naud studierte an der Université de Poitiers. Im Sommer 1993 und 1994 war er als Student im Forschungslabor von Prof. J. A. Burke an der Trinity University, San Antonio, Texas, tätig. 1995 erhielt er das Diplôme d'Etudes Approfondies an der Université Louis Pasteur, Strasbourg, mit einer unter Anleitung von P. Braunstein angefertigten Arbeit über die Chemie funktionalisierter Phosphane. Anschließend war er 15 Monate Forschungsassistent bei Prof. M. D. Fryzuk an der University of British Columbia, Vancouver, im Rahmen eines Kooperationsprogramms zur Synthese von Phosphan-Oxazolin-Liganden. Nach seiner Rückkehr nach Strasbourg arbeitete er im Laboratoire de Chimie de Coordination und promovierte 1999 mit einer Arbeit über die Koordinations- und Katalysatoreigenschaften von Metallkomplexen mit Phosphan-Oxazolin-Liganden. Während dieser Arbeit verbrachte er 1998 drei Monate in der Gruppe von Prof. A. Pfaltz am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Im Jahr 2000 arbeitete er als Postdoktorand in dieser, nun an der Universität Basel (Schweiz) ansässigen Gruppe. Zurzeit ist er als Forschungchemiker bei der Solvias AG, Basel, auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse tätig.

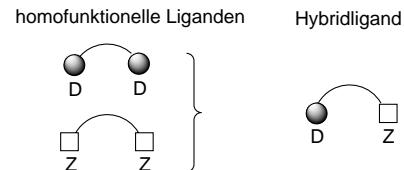
In diesem Übersichtsartikel werden wir zunächst relevante Begriffe kurz erläutern, die Anwendungsmöglichkeiten hemilabiler Liganden aufzeigen, einige Weiterentwicklungen dieses Konzepts erörtern, dann die Hauptklassen der Liganden mit einer oder mehreren Oxazolineinheiten vorstellen und abschließend anhand einer Zusammenfassung unserer neueren Arbeiten auf diesem Gebiet verdeutlichen, warum die Kombination dieser beiden Ligandentypen ein viel versprechender Ansatz ist.

2. Hemilabile Liganden

Die Chemie der Komplexe aus Übergangsmetallen und hemilabilen Liganden wurde in einem exzellenten Übersichtsartikel bereits vorgestellt.^[1] Wir konzentrieren uns deshalb nur auf die Aspekte der Hemilabilität, die für den vorliegenden Bericht relevant sind. Der Ausdruck „hemilabil“ Ligand wurde vor ungefähr 20 Jahren geprägt,^[14] obwohl das eigentliche Phänomen schon länger bekannt ist.^[15] Mit dem Begriff der Liganden-Hemilabilität wurden seitdem verschiedene Situationen beschrieben. Deshalb ist es notwendig, das kurz zusammenzufassen, was man heute im Allgemeinen mit diesem Begriff verbindet.

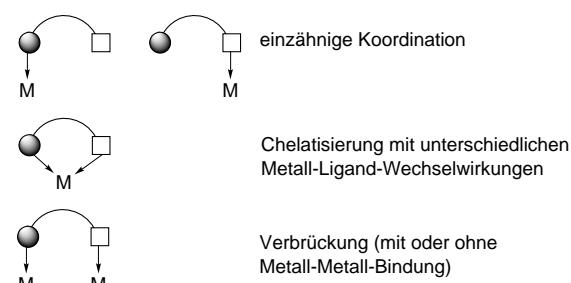
2.1. Definitionen

Hybridliganden sind mehrzähnige Liganden mit mindestens zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die als Koordinationstellen für Metallzentren fungieren können (Schema 1). Diese Gruppen werden oft so gewählt, dass sie



Schema 1. Ein Hybridligand enthält mindestens zwei unterschiedliche Donorfunktionen.

sich voneinander erheblich unterscheiden, da dadurch eine bessere Differenzierung zwischen ihren Wechselwirkungen mit dem Metallatom und damit ihrer Chemospezifität möglich ist (Schema 2). Somit wird auch die Bindung und



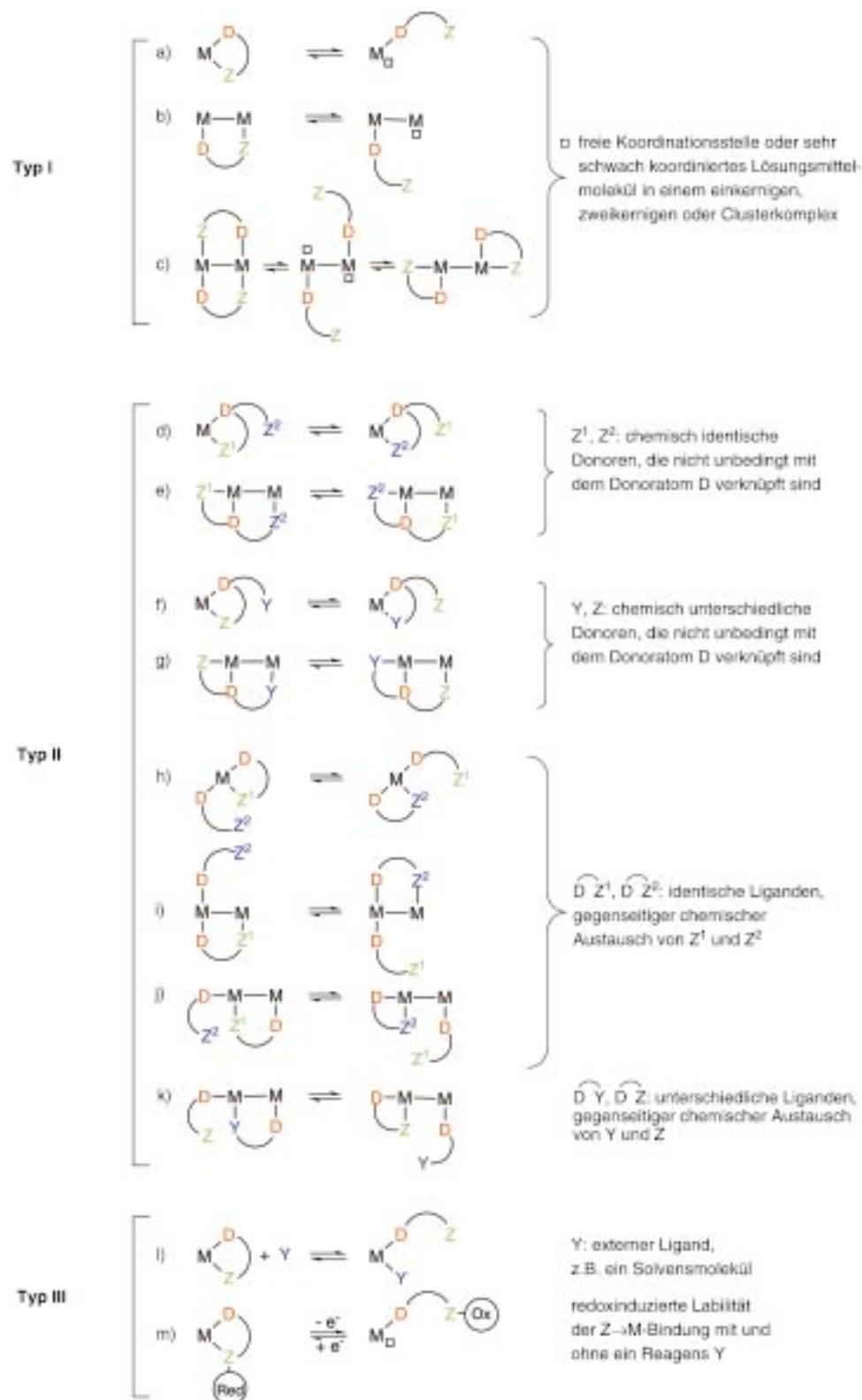
Schema 2. Koordinationsarten von Hybridliganden.

die Reaktivität der anderen Liganden beeinflusst, besonders derjenigen in *trans*-Stellung. Eines der größten Ziele war es, harte und weiche Donoren in denselben Liganden einzubauen – diese wurden deshalb oft als hybrid oder heteroditopisch^[2] bezeichnet –, in der Hoffnung, dass chemisch unterschiedliche oder gar gegensätzliche Stellen im selben Molekül auftreten und die resultierenden Metallkomplexe neuartige interessante Eigenschaften aufweisen.

Ein wesentliches Merkmal hemilabiler Liganden ist, dass sie zumindest eine labile Donorfunktion Z enthalten, die leicht am Metallzentrum substituiert werden kann, während eine oder mehrere Donorgruppen D an dem Metallzentrum bzw. den Metallzentren gebunden bleiben. Zahlreiche einkernige Komplexe mit hemilabilen Liganden sind bekannt, aber das Phänomen der Hemilabilität kann leicht auf zweikernige Komplexe^[16] und Metallcluster^[17, 18] übertragen werden, in denen die labile Koordinationsstelle sich nicht unbedingt am selben Zentrum befinden muss, an das der Donor D koordiniert ist, sondern auch an einem benachbarten Metallzentrum positioniert sein kann (Schema 2). Die selektive Spaltung der Z → Metall-Bindung in einem ein-, zweikernigen oder Clusterkomplex kann verschiedene Ursachen haben (Schema 3). Die *spontane* Öffnung des DZ-Chelattrings (einkerniger Komplex) oder -Brücke (zweikerniger Komplex) wird als Hemilabilität vom Typ I, die *intramolekulare* Verdrängung des Donors Z durch einen anderen Donor als Hemilabilität vom Typ II und die Substitution durch ein *externes Reagens* als Hemilabilität vom Typ III bezeichnet. Die letztgenannte Reaktion ist selbstverständlich auch bei zweikernigen und Clusterkomplexen anzutreffen (die entsprechenden Abläufe sind der Übersichtlichkeit halber in Schema 3 nicht abgebildet). Diese Reaktionsmöglichkeiten werden im Abschnitt 2.2 eingehend diskutiert.

Obgleich symmetrische homofunktionelle zweizähnige Liganden wie Ph₂PCH₂PPh₂ oder Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ ebenfalls die Koordinationsart (zwischen chelatisierend oder verbrückend und einzähnig koordinierend) wechseln können, sollten solche Liganden nicht zu den hemilabilen gezählt werden, da in diesem Fall keine unterschiedlichen Metall-Donor-Wechselwirkungen auftreten, die von verschiedenen Donorgruppen im Ligandenmolekül herrühren, wie im Schema 2 angegeben ist. Sollten sich die Donoren in diesen Liganden unterschiedlich verhalten, so ist das auf Effekte anderer am Zentralatom koordinierter Liganden, z.B. auf den *trans*-Effekt, zurückzuführen.

Die *Reversibilität* der Knüpfung/Spaltung der Z → Metall-Bindung ist unserer Ansicht nach ein weiteres wichtiges Kriterium für die Hemilabilität eines Liganden. Dies mag restriktiv erscheinen, da bei einer irreversiblen „Öffnung“ des DZ-Chelattrings unter Bildung des einzähnigen Systems ZD → M der Ligand tatsächlich „zur Hälfte“ („hemi“) labil ist. Aber unsere Einschränkung unterstreicht die Bedeutung der Bedingung, dass relativ geringe Energieunterschiede zwischen einem „geschlossenen“ und einem „geöffneten“ Zustand auftreten, was eine wesentliche spezifische Eigenschaft hemilabiler Liganden bleiben sollte. Die irreversible Öffnung oder Bildung eines Chelattrings unter Beteiligung oder ohne ein externes



Schema 3. Typen hemilabilen Verhaltens. Typ III tritt auch bei zweikernigen und Clusterkomplexen auf.

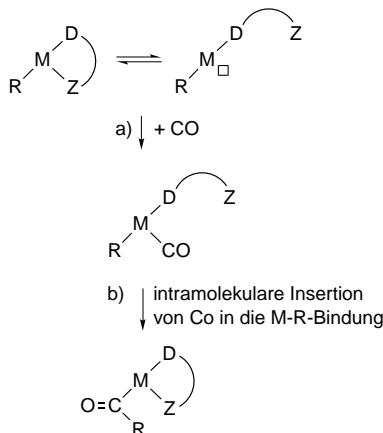
Reagens ist selbstverständlich ein Zeichen von Reaktivität, aber nicht von Hemilabilität, wie wir sie im Folgenden auffassen wollen. Dies ist so, als vergleiche man das sich wiederholende Wischen eines Scheibenwischers mit einem einmaligen Abwischen!

2.2. Das Auftreten von Hemilabilität

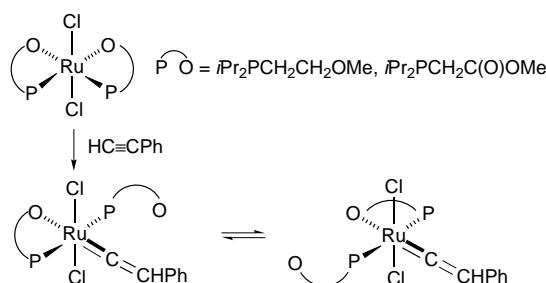
Nach der Spaltung der Z→Metall-Bindung kann sich der Z-Donor erneut an das Metall anlagern, wobei die ursprüngliche Struktur wiederhergestellt wird; dies ist typisch für fluktuierende Prozesse (siehe z.B. Schema 3a und b). Dagegen kann auch ein kleines Moleköl reversibel gebunden werden (Schema 3l). Der Z-Donor kann auch noch koordinieren, nachdem eine chemische Umwandlung in der Koordinationssphäre stattgefunden hat. So kann beispielsweise nach Abspaltung des Donors Z ein kleines Moleköl wie CO an einem Alkylmetallkomplex fixiert werden – die Abspaltung kann spontan erfolgen oder durch das Moleköl ausgelöst werden. Anschließend entsteht in einer Einschubreaktion ein Acylligand und es wird eine Koordinationsstelle frei, die vom Z-Donor besetzt wird. Es ist auch möglich, dass die Einschubreaktion durch den Chelateffekt des D^Z-Liganden entropisch begünstigt wird (Schema 4). Eine mögliche Folge der Chelatisierungsfähigkeit des D^Z-Liganden ist, dass der neu gebildete Ligand im Produktkomplex eine Position einnimmt, die nach dem Mechanismus des beteiligten Elementarschrittes nicht zu erwarten ist, z.B. CO-Insertion gegenüber Wanderung der Alkylgruppe (Schema 4). Ein solches Beispiel wird in Abschnitt 2.2.1 beschrieben.

Wie im Abschnitt 2.1 bereits erwähnt wurde, kann ein hemilabiler Ligand in einem Komplex die Reaktivität eintretender Substrate signifikant beeinflussen und Reaktionen fördern, die sonst nicht ablaufen würden. Ein Beispiel hierfür wird in Schema 5 vorgestellt.

Die Komplexe *trans,cis,cis*-[RuCl₂(*η*²-P,O)₂] (*P,O* = iPr₂PCH₂CH₂OMe, iPr₂PCH₂C(O)OMe) reagieren mit HC≡CPh zu den Vinylidenkomplexen [RuCl₂(*η*¹-P,*P,O*)(*η*²-P,O)(=C=CHPh)], in denen einer der P,O-Chelatringe



Schema 4. Die Koordination von CO in Schritt a) kann die „Öffnung“ des Chelattrings induzieren oder erfolgt an der freien Koordinationsstelle nach spontaner „Öffnung“. Die CO-Insertion b) kann spontan mit anschließendem „Chelatringschluss“ erfolgen oder wird möglicherweise durch diesen Ringschluss ausgelöst.

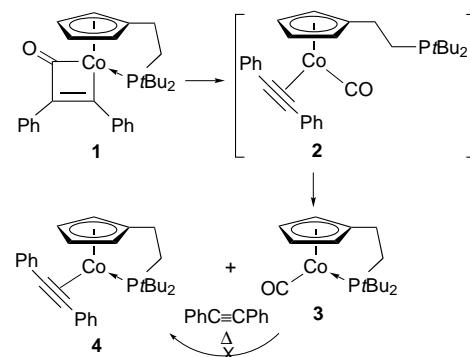


Schema 5. Umsetzungen mit organischen Substraten können durch hemilabile P,O-Liganden gesteuert werden. Während z.B. $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ nicht zum entsprechenden Vinylidenkomplex $[\text{Ru}=\text{C}\equiv\text{CPh}]$ reagiert, gelingt diese Transformation mit Phosphanyl-ether- oder Phosphanylesterliganden.^[19]

geöffnet ist und somit ein freie Koordinationsstelle für die Vinylideneinheit vorhanden ist. Mit entsprechenden Ru^{II}-Komplexen mit PiPr_3 -Liganden anstelle der P,O-Liganden gelingt diese Isomerisierung nicht.^[19] Der schnelle intramolekulare Austausch der beiden P,O-Chelatliganden (Schema 3h) ist durch eine Freie Aktivierungsenthalpie von 41 kJ mol^{-1} für den Phosphanylether und von 53 kJ mol^{-1} für den Phosphanylester charakterisiert.

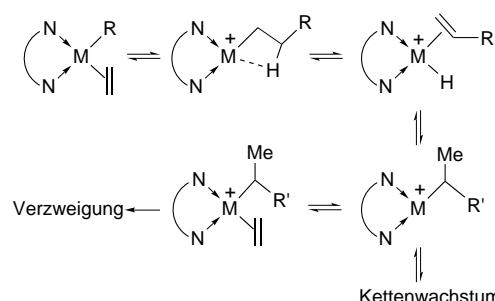
Kürzlich wurde postuliert, dass die zu den Komplexen **3** und **4** führende Cycloreversion von **1** über das Intermediat **2** verläuft, in dem der Seitenarm mit der Phosphangruppe nicht koordiniert ist (Schema 6).^[20a] Die erneute Koordination dieser Phosphangruppe setzt CO oder Diphenylethin frei. Dies steht in Einklang mit der Feststellung, dass **3** nicht mit Diphenylethin in einer thermischen Ligandenaustauschreaktion zu **4** umgesetzt werden kann.

Zahlreiche weitere hemilabile Cyclopentadienylliganden mit z.B. einer Olefin-, Amin-, Phosphan-, Ether- oder Thioetherfunktion in ihren Seitenarmen sind bekannt, die in Gegenwart eines externen Substrats ein Metallzentrum reversibel komplexieren kann (Schema 3i).^[1, 20b] Dadurch wird in katalytischen Prozessen oft eine erhebliche Geschwindigkeitssteigerung erzielt, wie beispielsweise bei der Polymerisation von Ethen in Gegenwart entsprechender Cr-, Ti- und Lanthanoidkomplexe.^[21, 22]



Schema 6. Die Cycloreversion des Cobaltacyclobutenon-Chelatkomplexes **1** führt über das Intermediat **2** mit nicht koordinierter Phosphangruppe zu **3** und **4**.^[20]

Ein anderer Typ einer oft in hemilabilen Liganden auftretenden labilen Donorfunktion sind E-H-Gruppen, die agostische Bindungen zum Zentralatom eingehen können (E ist in den meisten Fällen Kohlenstoff). Derartige Bindungen spielen eine wesentliche Rolle bei bestimmten katalytischen Olefinpolymerisationen (Schema 7), wobei die Koor-

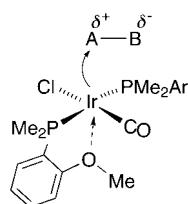


Schema 7. Im Mechanismus der Ethylen-Polymerisation mit α -Diimin-Komplexen von Ni und Pd spielen β -agostische C-H...M-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.^[23]

dination des Monomers durch die leichte Spaltung der agostischen Bindung zwischen einem β -ständigen H-Atom der wachsenden Alkylkette und dem Metallzentrum begünstigt wird.^[23] Ein Co^{II}-Halbsandwichkomplex wurde als einer der ersten derartigen Katalysatoren beschrieben.^[24, 25]

Die in Schema 4 wiedergegebene Reaktionsfolge ist typisch für viele Katalysemechanismen. Dies unterstreicht die Bedeutung hemilabiler Liganden in der homogenen Katalyse und auf dem Gebiet der trägerfixierten Katalysatoren, bei denen die Öffnung des Chelattrings die Koordination, Aktivierung und Umwandlung eines Substratmoleküls in der Koordinationsspäre des Metallzentrums ermöglicht, während der Chelatringschluss zu einer Stabilisierung des Komplexes führt und die Eliminierung des Produkts fördert.^[1, 2, 26–28]

Der Ringöffnungs/Ringschluss-Mechanismus ist nicht auf die Vorstufe oder das Produkt einer Reaktion beschränkt, sondern kann auch bei Zwischenverbindungen auftreten. So stellten Shaw et al. fest, dass die oxidative Addition von MeI an Ir^I-Komplexen vom Typ $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ mit $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2(o\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$ ungefähr 100-mal schneller abläuft als an jenen mit $\text{PR}_3 = \text{PMe}_2\text{Ph}$ oder $\text{PMe}_2(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)$.^[29] Man



Schema 8. Auch die temporäre Chelatisierung durch einen Hybridliganden reicht aus, um die Elektronendichte am Metallzentrum und damit dessen Reaktivität zu erhöhen („anchimere Unterstützung“).^[29]

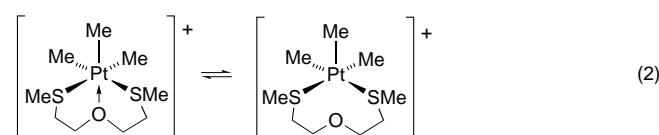
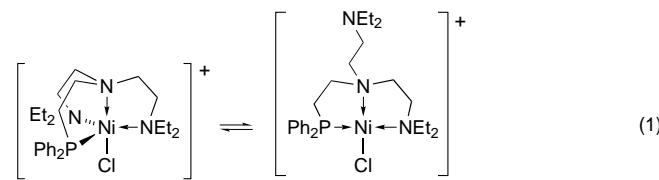
In der Organolithiumchemie hat sich ein hemilabiler Aminoetherligand bewährt, mit dessen Hilfe u.a. die Geschwindigkeit LDA-vermittelter Dehydrohalogenierungen sowie von α - und β -Eliminierungen von Epoxiden drastisch gesteigert werden konnte.^[30, 31] Dies beruht darauf, dass der difunktionalisierte Ligand im Reaktanten als einzähniger Ligand eine schwache koordinative Bindung eingeht, dagegen im Übergangszustand zweizähnig und erheblich fester gebunden ist, wodurch dieser stabilisiert wird.^[32]

Die Hemilabilität eines Liganden zur Kontrolle der Aktivität und der Enantioselektivität eines Katalysators fand vor kurzem bei der Alkylierung von Aldehyden Anwendung.^[32]

Wir wollen nun die verschiedenen, in Schema 3 wiedergegebenen Typen von Hemilabilität behandeln.

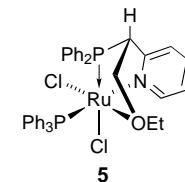
2.2.1. Hemilabilität vom Typ I

Die Reaktionen in Schema 3a–c sind typisch für Metallzentren, die leicht ihre Koordinationszahl ändern können: $3 \rightleftharpoons 2$ (z.B. d¹⁰-ML₃/ML₂-Komplexe), $4 \rightleftharpoons 3$ (z.B. d⁸-ML₄/ML₃-Komplexe), $5 \rightleftharpoons 4$ (z.B. d⁸-ML₅/ML₄-Komplexe) und $6 \rightleftharpoons 5$ (z.B. d⁶-ML₆/ML₅-Komplexe). Neben den zweizähnigen können selbstverständlich auch mehrzählige Liganden dieses hemilabile Verhalten zeigen, wie die reversiblen Änderungen der Koordinationszahlen von 5 nach 4 und von 6 nach 5 in Gleichung (1)^[33] bzw. (2)^[34] veranschaulichen.

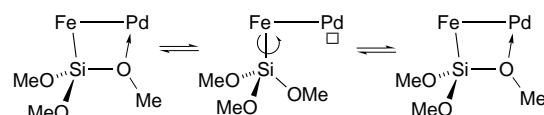


Der hemilabile Charakter des optisch aktiven P,N,O-Liganden im Ru^{II}-Komplex **5** wurde durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen nachgewiesen.^[35] Überra-

schenderweise ist es der Pyridylring, der reversibel an Ru^{II} bindet und nicht der härtere O-Donor der Ethergruppe. Dies könnte mit dem gegenüber dem Cl-Liganden größeren trans-Einfluss des PPh₃-Liganden erklärt werden.

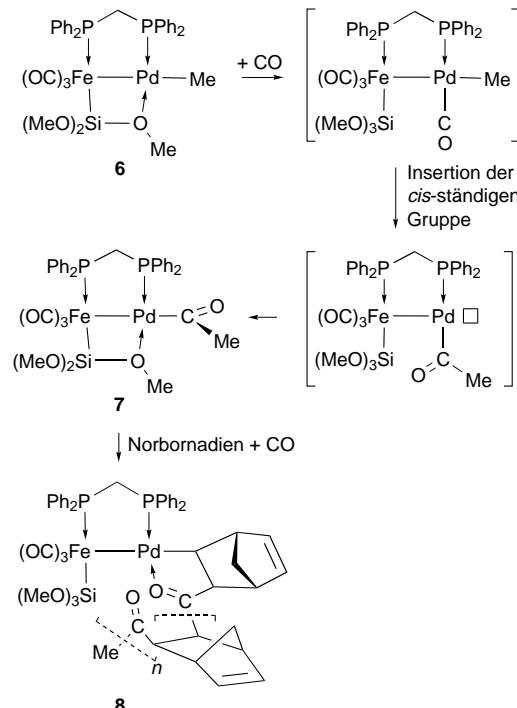


Als Beispiel für Hemilabilität in zweikernigen Komplexen (Schema 3b) kann das dynamische Verhalten des verbrückenden Trimethoxysilylliganden in einer Reihe von zweikernigen Fe-Pd-Komplexen dienen. Die Äquivalenz der Methoxyprotonen auf der NMR-Zeitskala beruht auf einer schnellen Rotation des (MeO)₃Si-Liganden um die Fe-Si-Achse.^[16, 36] Unterhalb der Koaleszenztemperatur liegt eine statische Struktur vor (Schema 9).



Schema 9. Auftreten und Dynamik einer $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-Si-O-Wechselwirkung}$ (die Coliganden wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Aufgrund der Hemilabilität des Trimethoxysilylliganden weist der Pd-Komplex **6** eine „maskierte“ Koordinationsstelle auf, sodass sich kleine Moleküle – bisweilen reversibel – an das Pd-Zentrum anlagern können (Schema 10). Wenn die



Schema 10. Ringöffnung und Ringschluss an einer $\eta^2\text{-}\mu_2\text{-Si-O-Brücke}$ bei der aufeinander folgenden Insertion von CO und einem Olefin.

spontane Spaltung der O→Pd-Bindung in Lösung durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie nicht bewiesen worden wäre, könnte man annehmen, die reversible Koordi-

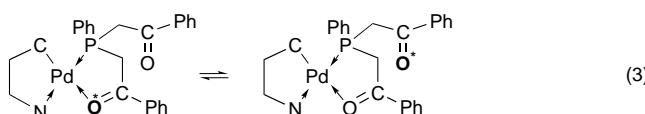
dination eines kleinen Moleküls erfolge nach dem Typ-III-Mechanismus, wonach erst der eintretende Ligand die Spaltung der O→Pd-Bindung herbeiführt. An die leicht zugängliche Koordinationsstelle am Pd-Zentrum wurden bereits Substrate wie Isonitrile, CO oder Olefine gebunden. Auf diese Weise wurden Poly(iminomethylene)^[37] und, indem CO und Olefine alternierend in die Pd-C-Bindung eingeschoben wurden, Polyketone synthetisiert (Schema 10).^[37, 38]

Der CO-Ligand muss in solchen Komplexen zur Alkylgruppe *cis*-ständig sein, damit die Einschubreaktion stattfinden kann. Durch Abspaltungen wurde nachgewiesen, dass der entstandene Acylligand ursprünglich *trans* zur PPh₂-Gruppe koordiniert ist und anschließend in eine *trans*-Stellung zur Metall-Metall-Bindung in **7** übergeht.^[16, 39] Die erneute Koordination der Methoxygruppe am Palladium kann als Folge oder als Ursache dieser Isomerisierung gesehen werden. Daraufhin kann die Insertion eines Olefins in die Metall-Acyl-Bindung stattfinden. Die SiO→Pd-Bindung wird danach erneut gespalten, da durch die Koordination der Carbonylgruppe ein fünfgliedriger Chelatring entsteht, der gegenüber der viergliedrigen $\mu_2\eta^2$ -Si-O-Brücke bevorzugt ist. Da die CO-Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung schneller abläuft als die eines Olefins, entsteht eine neue Metall-Acyl-Bindung und somit eine Situation ähnlich der in **7**. Demgegenüber ist die CO-Insertion in eine Metall-Acyl-Bindung thermodynamisch gehindert. Deshalb schließt sich der Einschiebung von CO immer eine Olefin-Insertion an, der wiederum die Insertion von CO folgt. So wird ein perfekt alternierendes Polyketon wie das in **8** aufgebaut. An solchen Polyketonen besteht zurzeit großes Interesse,^[40–48] wie die kommerziellen Entwicklungen Carilon^[49, 50] von Shell und Ketronex^[51, 52] von BP Chemicals^[53] zeigen. Die Labilität der SiO→Pd-Bindung in entsprechenden Fe-Pd-Komplexen wird ebenfalls als Ursache für die beachtliche katalytische Aktivität einiger dieser zweikernigen Komplexe bei der dehydrierenden Kupplung von Stannanen angesehen.^[54, 55]

In Schema 3c ist die durch spontane Spaltung der Z→M-Bindungen bewirkte Umwandlung zweier verbrückender Hybridliganden in zwei Chelatringe dargestellt.

2.2.2. Hemilabilität vom Typ II

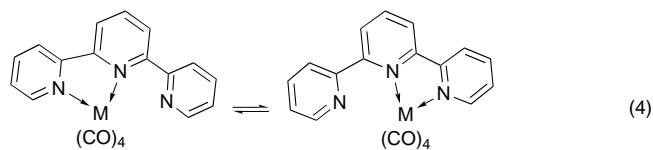
Charakteristisch für diese Art der Hemilabilität von Liganden ist der konkurrierende intramolekulare Austausch von Donoren am Metallzentrum. Die Reaktion in Schema 3d beschreibt die fluktuierende Koordination eines Chelatliganden, die bei tiefen Temperaturen eingefroren werden kann.^[56–59] Ein Beispiel hierfür ist der Phosphanligand in Gleichung (3), dessen beide Carbonylgruppen oberhalb der



Koaleszenztemperatur abwechselnd an das Pd-Zentrum gebunden sind.^[60, 61] Der Austausch der beiden Carbonylgruppen wird durch die räumliche Nähe der jeweils nicht

koordinierten Gruppe begünstigt, während der Phosphordonor als stabiler Anker fungiert.

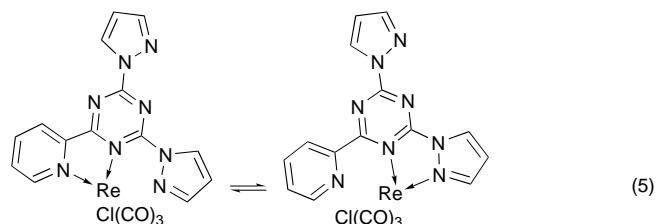
Die Komplexe [M(CO)₄(terpy-*N,N*)] (M = Mo, W; terpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) weisen ebenfalls fluktuierendes Verhalten auf, wobei jeweils zwei der drei N-Donoren des Terpyridinliganden abwechselnd koordiniert sind [Gl. (4)].^[62] Dieses



dynamische Verhalten wurde als „tick-tock twist“ bezeichnet.

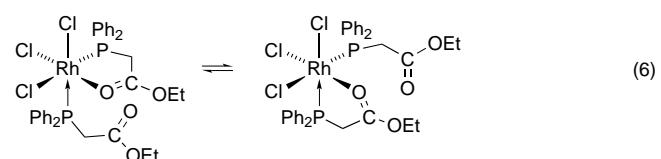
Die Reaktion in Schema 3e entspricht einem Austausch von zwei chemisch identischen Donoren eines Hybridliganden, der als Chelatligand oder als Brücke zwischen zwei Metallzentren auftreten kann.

Die Reaktionen in Schema 3f und 3g betreffen Liganden mit drei verschiedenen Donorgruppen und sind kaum untersucht.^[63] Ein Beispiel wird in Gleichung (5)^[64, 65] vorgestellt,

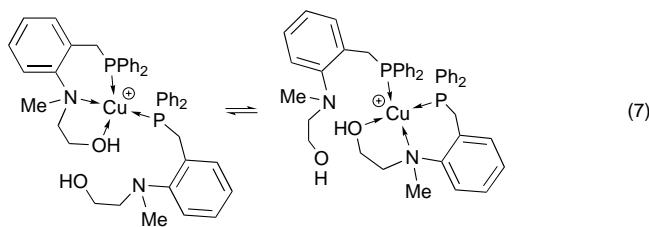


auf ein weiteres wird später noch eingegangen [Gl. (18)].^[66]

In der in Schema 3h gezeigten Reaktion besetzen zwei einzelne, identische Liganden über ihre labil koordinierenden Z-Donoren abwechselnd eine Koordinationsstelle. Dieser Mechanismus, der bereits sehr früh bei den Untersuchungen von Hybridliganden aufgeklärt wurde, liegt auch dem Gleichgewicht in Gleichung (6) zugrunde.^[15]

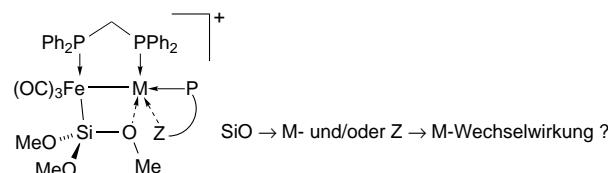


In den meisten Systemen dieser Kategorie wechselwirken zwei oder mehrere hemilabile Hybridliganden mit einem Metallzentrum.^[27, 67, 68] Der resultierende dynamische Prozess wird oft als Scheibenwischer-Mechanismus bezeichnet.^[69] Die Komplexierung eines Cu⁺-Ions durch zwei dreizähnige P,N,O-Liganden in Gleichung (7) ist ein aktuelles Beispiel.^[70]



Die in Schema 3i und 3j dargestellten Reaktionen verlaufen ähnlich, jedoch an zwei verschiedenen Metallzentren.

Das Muster der in Schema 3k vorgestellten Reaktion ist im Verhalten der in Schema 11 abgebildeten zweikernigen Kom-



Schema 11. Konkurrierende Koordination von Donorgruppen an einer labilen Koordinationsstelle am Metallzentrum M. P°Z = verschiedene hemilabile Phosphanliganden; M = Pd, Pt.

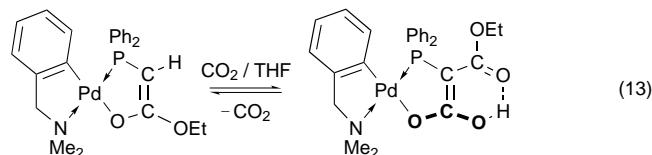
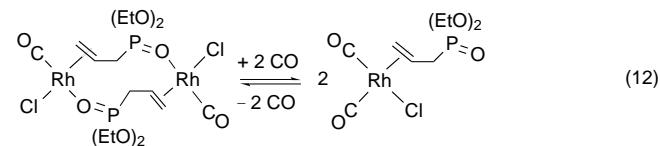
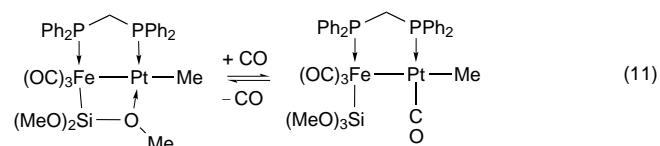
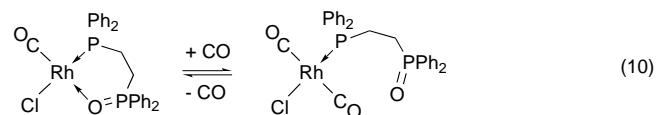
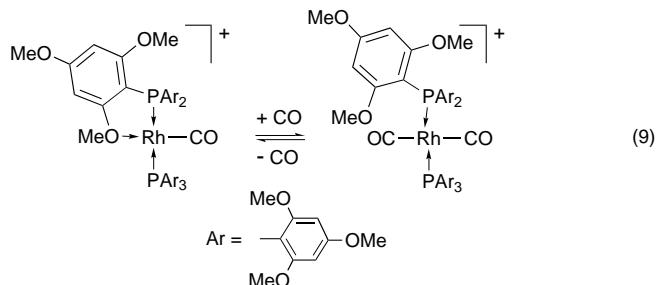
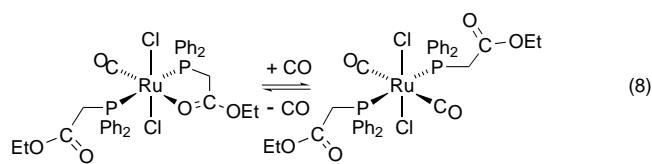
plexe zu erkennen: Die unterschiedlichen O-Funktionalitäten der beiden chemisch verschiedenen, hemilabilen Liganden mit Si- und P-Atomen als D-Donoren können dieselbe Koordinationsstelle am Metallzentrum besetzen.^[71]

2.2.3. Hemilabilität vom Typ III

In diese Kategorie gehören Reaktionen, in denen ein externes Reagens Y – es kann sich auch wie im Fall von Redoxreaktionen um Elektronen handeln – die labile Donor-Metall-Bindung spaltet. In der Reaktion in Schema 3l steht der eintretende Ligand Y für eine Reihe von Substraten. Beispiele für die vom Partialdruck abhängige, reversible Koordination von CO an Übergangsmetalle sind in den Gleichungen (8)–(10) gegeben.^[3, 4, 26, 72, 73]

Der Rh-Komplex mit dem $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ -Liganden in Gleichung (10) diente als Katalysator bei der Carbonylierung von Methanol.^[26] Der analoge P,S-Ligand ist nicht hemilabil, erhöhte aber erstaunlicherweise die katalytische Aktivität des Komplexes. Demzufolge müssen in diesem Fall andere Effekte die Katalyse beeinflussen.^[74–76] Weitere Reaktionen vom Typ der in Schema 3l dargestellten findet man bei zweikernigen Komplexen mit hemilabilen $(\text{MeO})_3\text{Si}$ -Liganden^[77] oder verbrückenden Allylphosphonatliganden^[78, 79] [Gl. (11) bzw. (12)].

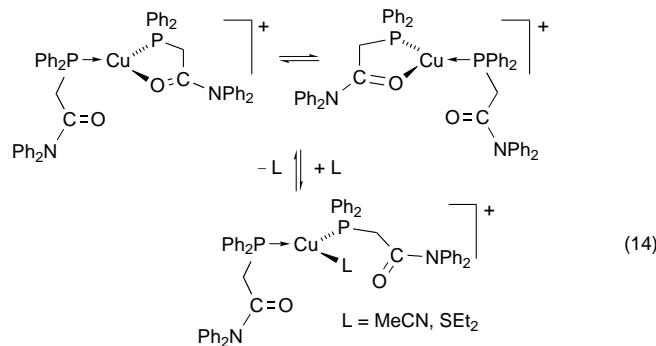
Schließlich soll in diesem Zusammenhang die Möglichkeit erwähnt werden, durch eine reversible Reaktion eines externen Reagens mit einem nichtdynamischen Chelatring einen Ringöffnungs/Ringschluss-Mechanismus zu induzieren. Beispielsweise reagiert der Pd-Komplex in Gleichung (13) unter Normalbedingungen reversibel mit CO_2 , wobei eine C-C-Bindung geknüpft wird.^[80] Im Edukt ist der Phosphanyl-esterenolatligand als Dreielektronendonator über P und O koordiniert und bildet einen stabilen Chelatring. Nach der CO_2 -Insertion liegt ein neuer P,O-Chelatring vor, dessen



O-Pd-Bindung durch die Eliminierung von CO_2 reversibel gespalten wird, wobei die ursprüngliche O-Pd-Bindung wiederhergestellt wird. Die reversible Spaltung der O-Pd-Bindung erfolgt ausschließlich durch das externe Reagens, auch wenn sich die chemische Natur dieser Sauerstofffunktion während der Reaktion ändert.

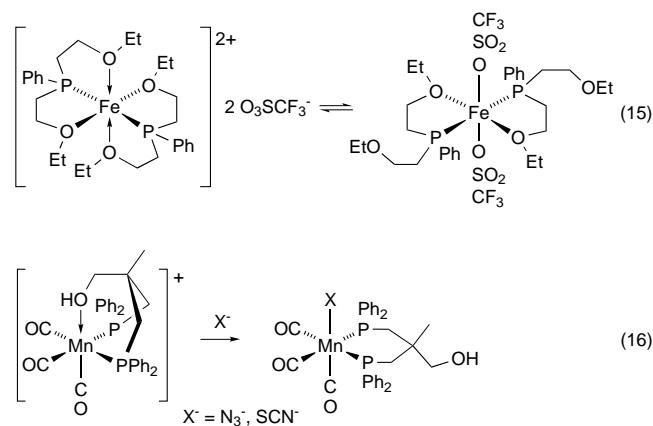
Diese Prinzipien der reversiblen Bindung kleiner Moleküle (z.B. CO, CO_2 , SO_2) können zur Detektion dieser niedermolekularen Verbindungen in der Gasphase genutzt werden und werden in molekularen Sensoren angewendet.^[3, 4, 28, 81, 82] So wurde durch optische Messungen nachgewiesen, dass der Rh^I-Komplex in Gleichung (9), eingelagert in dünne Filme, CO in Gegenwart von O_2 , CO_2 , N_2 und H_2 unter gewöhnlichen Bedingungen selektiv und reversibel bindet.^[3, 4]

Ein Lösungsmittelmolekül kann die kinetisch labile Z → M-Bindung ebenfalls spalten, wie am Cu^I-Komplex in Gleichung (14) gezeigt wird.^[83] Ohne Donorsolvantien tritt das in



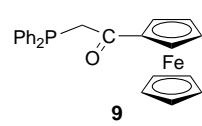
Schema 3 h skizzierte hemilabile Verhalten auf. Wegen ihrer spektroskopischen Eigenschaften wurden Bipyridyl-Ru^{II}-Komplexe mit einem hemilabilen Phosphanyl-etherliganden als Sensoren für Verbindungen wie DMSO, MeCN oder SMe₂ verwendet.^[84]

Weiterhin kann Y ein koordinierendes Gegenion sein, das einen Donorliganden aus der Koordinationssphäre reversibel verdrängt. Dies wird in Gleichung (15)^[85] und (16)^[86] mit dem Austausch des O-Donors eines P₂O₇⁴⁻- bzw. P₂P₂O₇⁴⁻-Liganden veranschaulicht.



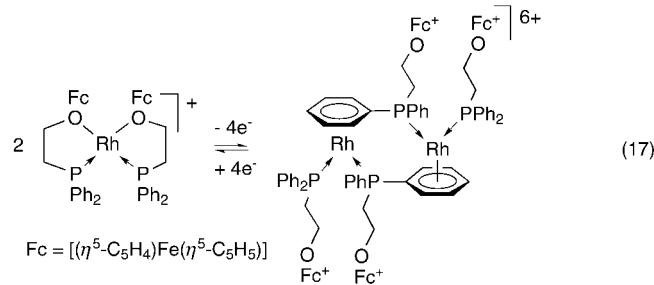
Bischelatkomplexe von Pt^{II} mit P,N-Aminophosphanliganden, die in vitro gegenüber Cisplatin-resistenten Tumorzellen aktiv sind, reagieren mit der DNA-Base Thymin nach einem Chelatringöffnungs-Mechanismus. Dieser kann durch die Substituenten am N-Donor, die Größe des Chelatrings, den pH-Wert und die Konzentration des externen Reagens wie Cl⁻ gesteuert werden.^[87]

Entsprechend funktionalisierte Liganden mit einem redoxaktiven Zentrum können als hemilabile Liganden auftreten. Ihre Hemilabilität äußert sich in dem in Schema 3h darge-



stellten Verhalten, wie Untersuchungen von Cu^I-Komplexen mit dem Ferrocenyl(phosphanyl)keton [Ph₂P-CH₂C(O)Fc] **9** (Fc = Ferrocenyl) als Ligand ergaben,^[79] oder ist, wie in

Schema 3m skizziert, durch einen Elektronentransfer induziert. Diese Hemilabilität vom Typ III findet man bei einer kürzlich entwickelten Ligandenklasse, den „redoxschaltbaren“ Liganden [Gl. (17)].^[88]

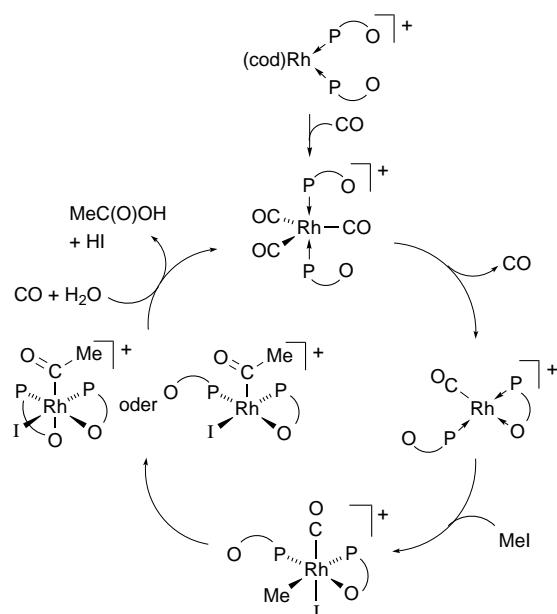


Mögliche Anwendungen dieser neuartigen redoxschaltbaren Liganden schließen die Entwicklung neuer Katalysatoren, deren Reaktivität durch die redoxaktiven Zentren kontrolliert werden kann, die Herstellung elektroaktiver Filme zur Metallkomplexierung und die Synthese neuartiger Materialien zur Trennung niedermolekularer Verbindungen ein.^[1, 88, 89]

Angesichts der weiten Verbreitung phosphorhaltiger Liganden in der Koordinations- und der metallorganischen Chemie ist es nicht überraschend, dass die meisten der bekannten hemilabilen Liganden funktionalisierte Phosphane sind.

2.3. Hemilabile funktionalisierte Phosphane

Die mit einem weichen und einem harten Donor ausgestatten P,O- und P,N-Liganden, von denen einzelne in den vorausgehenden Abschnitten bereits vorgestellt wurden, gehören zu den am besten untersuchten funktionalisierten Phosphanen. In diesen Liganden können Sauerstoffatome von Alkohol-, Ether-, Keton-, Ester-, Amid-, Phosphinoxid- und Phosphonatgruppen als Donoren vorkommen.^[1, 2, 26, 27, 43, 78, 90-94] Obwohl diese vielfältigen Funktionalitäten die Koordinationseigenschaften und das hemilabile Verhalten der jeweiligen P,O-Liganden signifikant beeinflussen werden, wurde beobachtet, dass P,O-Liganden äußerst schwache Chelatbildner sind. Es ist deshalb verständlich, dass ihre Metallkomplexe als homogene und durch Verankerung auf festen Trägern oder durch Sol-Gel-Verfahren fixierte Katalysatoren verwendet werden,^[28] da in diesen katalytischen Prozessen die temporäre Maskierung und die einfache Bildung einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum wesentliche Voraussetzungen sind. Metallkomplexe mit P,O-Liganden sind beispielsweise nützliche Katalysatoren in der Carbonylierung von Methanol (Co, Rh), die Essigsäure und Methylacetat liefert, in der Hydrocarbonylierung von Methanol mit Synthesegas (Co, Rh), die zu Acetaldehyd führt, in der Hydrovinylierung (Ni) und der Hydrierung von Aldehyden sowie in der ringöffnenden Metathesepolymerisation (Ru), in der Hydrierung von (prochiralen) Alkenen und Alkinen (Rh), in der Hydroformylierung (Rh) sowie in der Ethylen/CO-Copolymerisation (Pd). Der in Schema 12 abgebildete Katalysecyclus verdeutlicht den Ringöffnungs/Ringschluss-Mechanismus, nach dem ein P,O-Ligand wie im

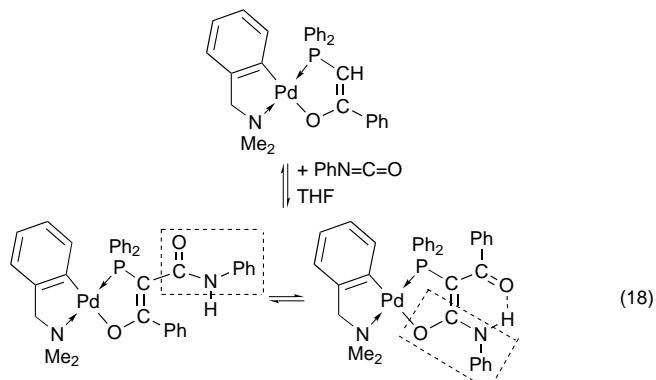


Schema 12. Durch Ether-Phosphan-Rhodiumkomplexe katalysierte Carbonylierung von MeI.^[2a]

vorliegenden Fall der Phosphanylether $R_2PCH_2CH_2OMe$ ($R = Ph, nPr$) die elementaren Schritte (oxidative Addition, Wanderung der Methylgruppe) der Reaktion erleichtert.^[2]

Spezielle P,O-Liganden, Phosphanylenolate und verwandte Verbindungen, verleihen ihren Metallkomplexen sehr interessante Eigenschaften. Sie können als Zuschauerliganden („spectator ligands“) fungieren wie in Organonickel(II)-Komplexen, die anionische P,O-Dreielektronendonoren wie $[Ph_2PCH_2C(O)O]^-$ oder $[Ph_2PCH\cdots C(\cdots O)Ph]^-$ enthalten und effiziente Präkatalysatoren sind für die hochselektive Oligomerisierung von Ethylen zu linearen α -Olefinen, die Grundreaktion des technisch bedeutenden „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP).^[95–102] Der postulierte Mechanismus dieses katalytischen Prozesses impliziert allerdings kein hemilabiles Verhalten des P,O-Chelatliganden. Die Koordination und anschließende Insertion von Ethylen werden vielmehr durch die elektronischen Eigenschaften eines Hydridonickelkomplexes vom Typ $[NiH(P,O-Ligand)]$ ermöglicht.^[96, 97, 103] Auch die Palladium(II)-Chemie solcher anionischen P,O-Chelatliganden wird durch deren Reaktivität gegenüber zahlreichen elektrophilen organischen und anorganischen Reagentien bestimmt, wobei in nahezu allen Fällen die kovalente $Pd-O_{Enolat}$ -Bindung nicht labil ist.^[66, 80, 104–109] Nur ein einziger hemilabiler Phosphanylenolatligand wurde bei Reaktivitätsuntersuchungen von Palladium(II)-Komplexen mit organischen Isocyanaten entdeckt, der zu neuen multifunktionalisierten Systemen führte [Gl. (18)].^[66] Sein hemilabiles Verhalten folgt der in Schema 3 f dargestellten Reaktion. Es ist bemerkenswert, dass die inerte Pd-O-Bindung durch eine chemische Umwandlung hemilabilen Charakter erlangt. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits behandelt [Gl. (13)].

Amin- und Pyridin-Stickstoffatome wurden häufig als schwach koordinierende N-Donoren in P,N-Chelatliganden genutzt, seltener Amid-, Imin- oder Nitril-Stickstoffatome.^[110] Diese Hybridliganden haben oft hemilabile Charakter, aber



die N-Koordination eines Metallzentrums ist im Allgemeinen weniger labil als die O-Koordination bei P,O-Liganden. Trotzdem sind P,N-Liganden effektive Liganden in katalytischen Prozessen wie der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen.^[111]

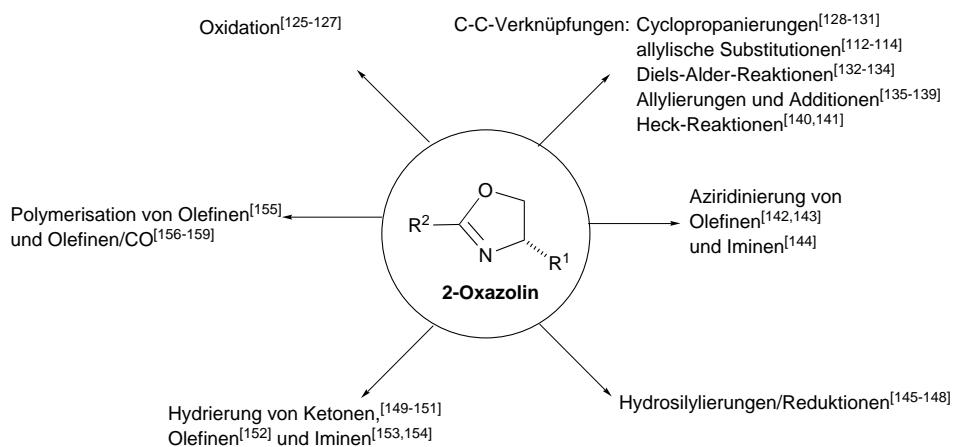
Die Dominanz der P,O- und P,N-Donoren in Studien über Hybrid- und hemilabile Liganden ist offensichtlich. Demgegenüber ist unseres Wissens das dynamische Verhalten von Phosphan-Oxazolin-Liganden, die an sich als P,O- oder als P,N-Donoren fungieren können, nicht untersucht. Dies ist umso erstaunlicher, weil Phosphan-Oxazolin-Liganden mit wachsendem Erfolg in der metallorganischen Chemie und in der homogenen Katalyse verwendet werden.^[112–115]

Wir wollen dieses Thema hier aufgreifen und die Ergebnisse einiger unserer Untersuchungen zu den Koordinations-eigenschaften dreizähniger Phosphan-Oxazolin-Liganden vorstellen, wobei wir insbesondere aufzeigen werden, unter welchen Bedingungen sich diese Liganden hemilabil verhalten.

3. Oxazolinliganden

Die metallkatalysierte asymmetrische Synthese ermöglicht die Herstellung großer Mengen eines optisch aktiven Produkts unter Verwendung kleinerer Mengen eines optisch aktiven Katalysators.^[116–121] Diese Katalysatoren sind in der Regel Metallkomplexe mit einem chiralen Liganden, dessen sterische und/oder elektronische Eigenschaften einen metall-vermittelten Prozess derart steuern, dass ein Stereoisomer bevorzugt gebildet wird.^[13]

Erst 1986 wurden Liganden mit Oxazolinresten in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt, zunächst bei der Mono-phenylierung von Diolen^[8, 9] und später bei der Hydrosilylierung von Ketonen.^[10–12] In der Folge nahmen die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet stark zu, und zahlreiche chirale Liganden mit mindestens einem Oxazolinring wurden synthetisiert.^[122–124] Nach kurzer Zeit wurden sie in vielen katalytischen Reaktionen erfolgreich verwendet. Die Beständigkeit der Oxazoline gegenüber Hydrolyse und Oxidation ist ein großer Vorteil gegenüber den Phosphanen, die in Reaktionen unter (schwach) oxidativen Bedingungen leicht zu Phosphanoxiden umgewandelt werden. Die Zahl der Anwendungen wächst stetig, die in Schema 13 aufgeführte Liste ist deshalb keineswegs vollständig.

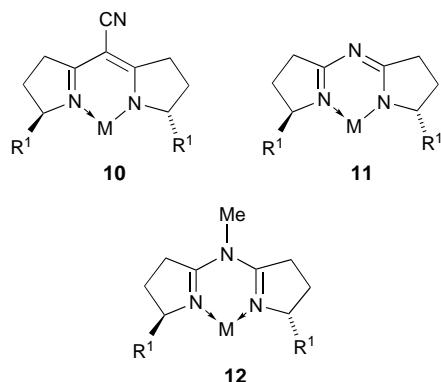


Schema 13. Anwendungen von Oxazolinliganden in homogenkatalytischen Prozessen.

Wie erwartet, komplexieren Liganden mit Oxazolinresten viele der Übergangsmetalle (Schema 14).

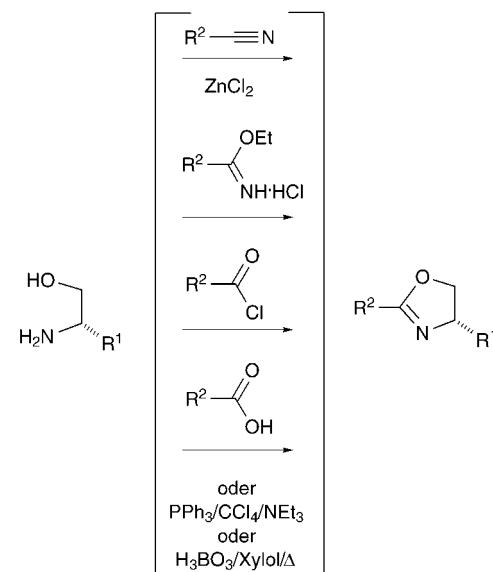
Parallel zur Entwicklung der Oxazolinliganden verlief die der Semicorrinliganden (siehe z. B. **10–12**),^[123, 177] über deren erste Beispiele ebenfalls 1986 berichtet wurde.^[178] Dieser

Strukturen von Oxazolinen und Semicorrinen veranlasste einige Arbeitsgruppen, sich mit der Synthese von Liganden des Bis(oxazolinyl)-Typs und deren Anwendungsmöglichkeiten in der asymmetrischen Katalyse zu beschäftigen. Chirale Oxazoline lassen sich aus einfachen Ausgangsverbindungen (chiral pool) bequem enantiomerenrein herstellen (Schema 15).^[179] Die Edukte, optisch reine Aminoalkohole $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{R}^1)\text{NH}_2$ (z. B. $\text{R}^1 = \text{iPr}, \text{sBu}, \text{tBu}, \text{Me}, \text{Ph}$) sind im Handel erhältlich oder sind einfach durch Reduktion der entsprechenden α -Aminosäure zugänglich.^[180, 181] Nach dieser Methode sind mehrere chirale Oxazolinliganden synthetisiert worden. Man kann sie in zwei Hauptgruppen einteilen: 1. neutrale Liganden, die als Elektronendonoren wie auch als π -Acceptoren fungieren und elektrophile, kationische



Ligantentyp hat den Vorteil, dass die beiden stereogenen Zentren in enger Nachbarschaft zum Metallzentrum positioniert sind und somit hervorragend auf den stereochemischen Verlauf eines metallkatalysierten Prozesses einwirken können.

Semicorrinliganden wurden bei der Cu-katalysierten Cyclopropanierung von Olefinen und bei der Co-katalysierten konjugierten Reduktion α,β -ungesättigter Carbonsäureester und -amide erfolgreich verwendet. Die Ähnlichkeit der



Schema 15. Synthesen von enantiomerenreinen Oxazolinen aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen.

Sc	Ti [147, 160 161]	V [125, 162]	Cr	Mn [165]	Fe [122b, 167]	Co [122b, 124, 143]	Ni [165, 170]	Cu [122b, 128, 132, 175, 176]	Zn [135, 137]
Y	Zr [155]	Nb	Mo [58, 163, 164]	Tc	Ru [126, 130, 149, 151]	Rh [145, 146, 168, 169]	Pd [131, 136, 143, 169, 171]	Ag	Cd
La	Hf [155]	Ta	W [163]	Re [58, 166]	Os	Ir [153, 154]	Pt [172, 173]	Au [174]	Hg

Schema 14. Oxazolinliganden komplexieren eine Reihe von Übergangsmetallen (kursiv; Literaturzitate in Klammern).

Metallzentren komplexieren können, und 2. anionische Liganden mit ausgeprägteren Elektronendonoreigenschaften, die die Elektrophilie eines Metallions mindern sowie die frühen Übergangsmetalle binden können. Kationische Liganden mit Oxazolinresten fanden dagegen kaum Beachtung (siehe Abschnitt 3.3).

3.1. Neutrale Liganden mit Oxazolinresten

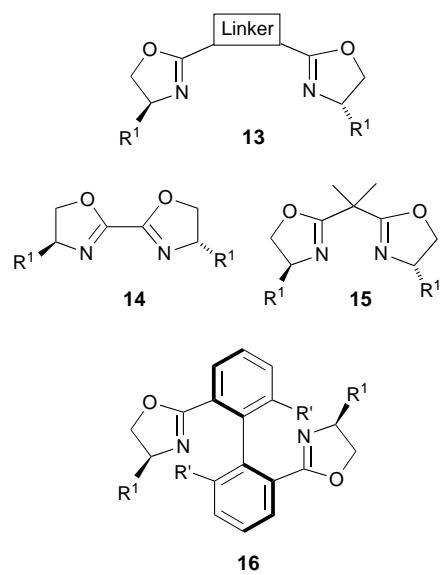
Die meisten der Oxazolinliganden sind neutral. Sie lassen sich gemäß ihrem Auftreten als ein-, zwei-, drei- oder mehrzähniger Ligand gruppieren.

3.1.1. Einzähnig koordinierende Liganden

Zwar gibt es Beispiele für einzähnige Oxazolinliganden in der Koordinationschemie,^[182] doch wurde erst vor kurzem mit einer Ni-katalysierten Multikomponenten-Tandemkupplung eine metallkatalysierte asymmetrische Synthese beschrieben, in der ein einzähniger chiraler Oxazolinligand verwendet wurde.^[183]

3.1.2. Zweizähnig koordinierende Liganden

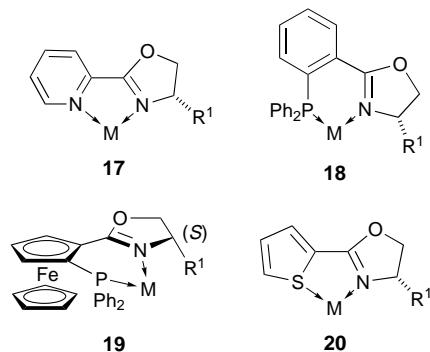
Infolge der ausgezeichneten Ergebnisse, die man mit Semicorrinliganden in der Katalyse erzielt hat, wurden viele C_2 -symmetrische zweizähnige Bis(oxazolinyl)-Liganden synthetisiert, wobei die chemische Natur, die Größe und die Flexibilität des Linkers zwischen den Oxazolinringen und auch die Substituenten R¹ an den stereogenen Zentren der beiden Heterocyclen verändert wurden (siehe 13). Die Liganden 14–16 sind ausgewählte Beispiele. Eine Übersicht



über die bekannten C_2 -symmetrischen Liganden und ihre Anwendungen in metallkatalysierten asymmetrischen Synthesen geben Gosh et al.^[124]

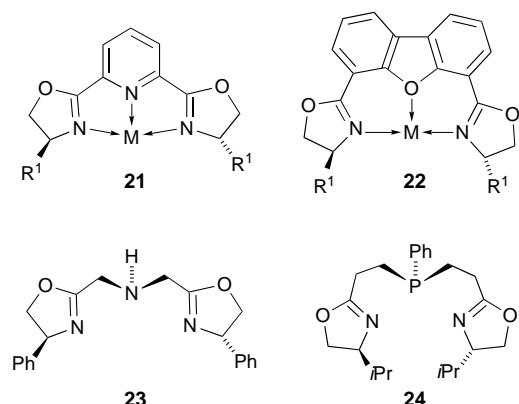
Wie bereits oben an Beispielen von anderen heterofunktionalisierten Liganden erläutert, kann die Selektivität von Metallkomplex-Katalysatoren durch die (stereo)elektroni-

schen Eigenschaften der Donoren beeinflusst werden. Dementsprechend wurden heterofunktionalisierte Liganden wie der N,N'-Ligand 17^[10, 184], die P,N-Liganden 18^[115] und 19^[150, 151] sowie der S,N-Ligand 20^[185, 186] hergestellt und eingesetzt. So wurden mit Pd-Komplexen des Liganden 18 in der asymmetrischen allylischen Alkylierung hohe Enantioselektivitäten erzielt.^[112–114]



3.1.3. Dreizähnig koordinierende Liganden

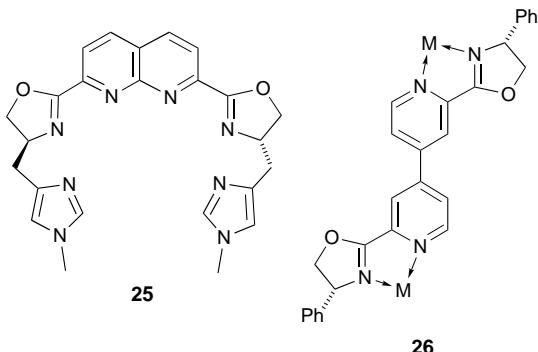
Mehrere Arbeitsgruppen nutzten die präparative einfache Möglichkeit, in das Bindeglied zwischen den Oxazolinringen ein Donoratom einzubauen und somit einen potentiell dreizähnigen Liganden zu erhalten. Man hoffte, mit diesem Ligendentyp eine tiefere chirale Tasche um das Metallzentrum bilden zu können als mit den chiralen zweizähnigen Liganden. Diverse Liganden wurden synthetisiert, darunter auch Nishiyamas „Pybox“ 21, ein sehr effektiver Ligand für katalytische Reaktionen wie die asymmetrische Hydrosilylierung von Ketonen oder die Cyclopropanierung von Olefinen.^[130, 145, 187] Bis(oxazolinyl)-Liganden mit einem planaren Bindeglied wie 21 und 22 können nur meridional koordinieren, wohingegen solche wie 23 und 24, die ein Donoratom mit sp³-Charakter in einem flexiblen Bindeglied aufweisen, sowohl meridionale (*mer*) als auch faciale (*fac*) Komplexe bilden sollten. Über die Koordinationschemie von 23 und 24



ist nichts bekannt, obwohl bei der Verwendung dieser Liganden in Ru-katalysierten asymmetrischen Transferhydrierungen gute bis exzellente Aktivitäten und Enantioselektivitäten festgestellt wurden.^[188, 189]

3.1.4. Mehrzähnig koordinierende Liganden

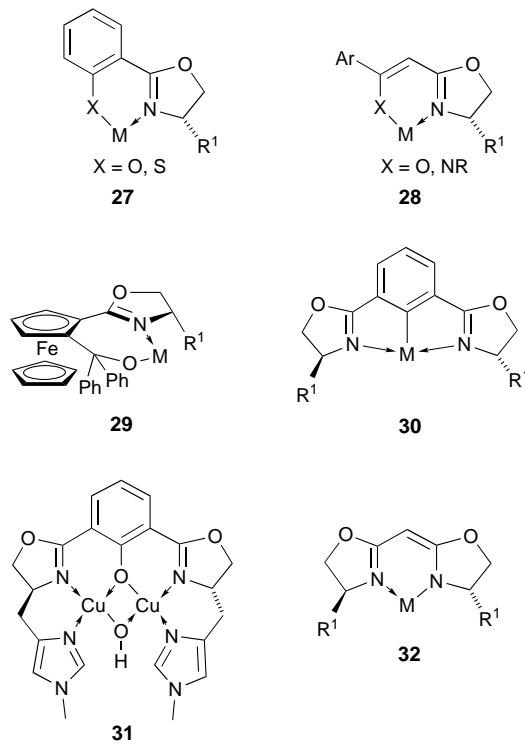
Das Interesse an mehrzähnig koordinierenden Liganden wie **25**^[190, 191] und **26**,^[146] die zwei- und mehrkernige Komplexe bilden können, ist ebenfalls gestiegen.



Neuere Untersuchungen weisen auf die beträchtlichen Möglichkeiten von zweikernigen und Clusterkomplexen auf dem Gebiet der Katalyse^[192] und als funktionelle Modelle für Metalloenzyme hin.^[193] Einige Arbeiten lassen erkennen, dass zweikernige Metallkomplex-Katalysatoren deutliche Vorteile gegenüber einkernigen haben können und dass heteronukleare Komplexe zusätzlich die Möglichkeit bieten, zwei unterschiedliche Substrate selektiv zu aktivieren.^[192, 194] Derartige Komplexe können Mehrelektronenübertragungen vermitteln,^[195] ein Substrat durch dessen gleichzeitige Koordination an zwei (oder mehrere) Metallzentren aktivieren^[196, 197] und, sofern eine Metall-Metall-Bindung vorliegt, die direkte Insertion eines Substrats in diese Bindung ermöglichen, wobei keine ungesättigte Koordinationssphäre durch vorherige Ligandabspaltung erzeugt werden muss.^[198] Obwohl mehrzähnige Oxazolinliganden ganz eindeutig ein großes Anwendungspotential aufweisen, wird über ihre Verwendung kaum berichtet.

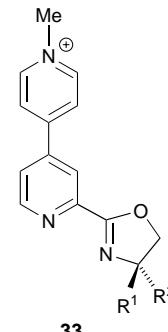
3.2. Anionische Liganden mit Oxazolinresten

Chirale anionische Liganden mit Oxazolingruppen wurden synthetisiert, um die elektronischen Eigenschaften eines Metallzentrums differenziert beeinflussen zu können und um die Koordinationsfähigkeit zu erhöhen, da eine kovalente Bindung zwischen Metall und Ligand geknüpft wird.^[169, 172] Wenn auch die Zahl dieser Liganden geringer ist als die ihrer neutralen Verwandten, so gibt es doch sehr effiziente Katalysatoren mit diesen Liganden.^[129, 136, 138] Wie die neutralen Liganden lassen sie sich gemäß ihrem Koordinationsverhalten in Untergruppen einteilen. Ein weiteres wichtiges Kriterium für eine Einteilung ist die Stelle, an der die negative Ladung im Molekül lokalisiert ist: Die negative Ladung kann wie in den Liganden **27**,^[125, 160, 162, 165, 199, 200] **28**,^[143] **29**,^[137, 138] **30**,^[131, 169, 172] und **31**^[191] an Zentren außerhalb des Oxazolinrings, wie in Pyrrol-Oxazolin-Liganden^[201] am Pyrrol-Stickstoffatom oder wie in Liganden vom Typ **32** im wesentlichen am Oxazolin-Stickstoffatom lokalisiert sein.^[128, 129, 136, 147, 161, 168, 202] Ein weiteres Beispiel wird in Abschnitt 4.1 mit dem Komplex **40** beschrieben.^[210, 211]



3.3. Kationische Liganden mit Oxazolinresten

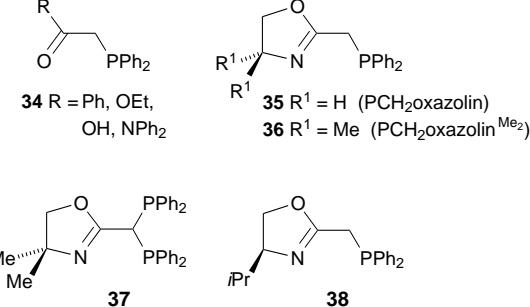
Mit Hilfe des Elektronenacceptorliganden **33** hat man versucht, durch Charge Transfer eine Präorganisation eines Elektronendonors, der in der Rh^I-katalysierten enantioselektiven Hydrosilylierung als Substrat dient, zu erreichen.^[203]



4. Hemilabile Phosphor-Oxazolin-Hybridliganden

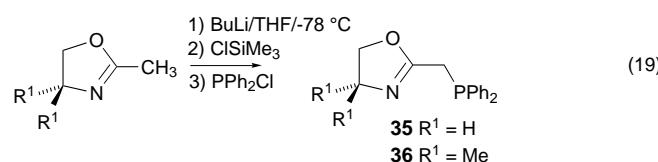
4.1. Zweizähnige P,N-Liganden

Zur weiteren Untersuchung bezüglich der Koordinationschemie und des katalytischen Verhaltens von Liganden des Typs **34**, d.h. von β -Phosphanylketonen,^[67, 204–206] -estern,^[15] -carbonsäuren und -amiden,^[83, 90] beschäftigten wir uns mit dem Design neuer Phosphanliganden mit Oxazolinresten.

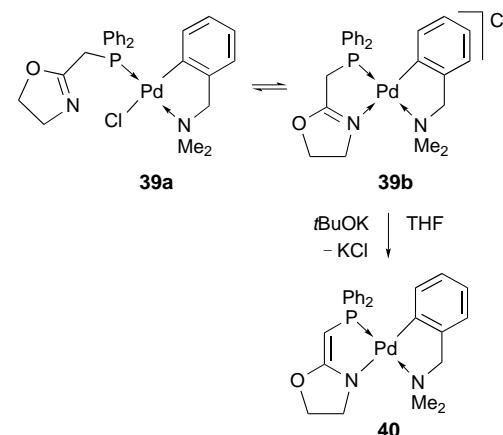


Zunächst haben wir versucht, die P,N-Liganden **35** und **36** analog den P,O-Liganden **34** herzustellen. Hierzu setzten wir das Carbanion von 2-Methyl-2-oxazolin mit PPh_2Cl um. Wir erhielten jedoch nicht das gewünschte monophosphorylierte Produkt, sondern infolge dessen Deprotonierung durch das Carbanion die diphosphorylierte Verbindung **37** und weitere Produkte.^[207, 208]

Daraufhin synthetisierten wir **35** und **36** nach einer Methode, die Helmchen et al. bei der Herstellung von **38** beschrieben haben. In dieser Eintopfreaktion wird zuerst das entsprechende 2-Methyl-2-oxazolin in THF bei -78°C deprotoniert, dann bei dieser Temperatur mit Me_3SiCl zum *N*-Silyl-Derivat umgesetzt, das schließlich mit PPh_2Cl reagiert [Gl. (19)].



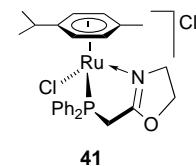
Die Koordinationseigenschaften der neuen Liganden untersuchten wir an vierfach koordinierten Palladium(II)-Komplexen. Mit dem Liganden $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$ **35** wurden generell stabile P,N-Chelatkomplexe wie $[\text{PdMe}(\text{Cl})(\text{PCH}_2\text{oxazolin})]$ und $[\text{PdMe}(\text{SMe}_2)(\text{PCH}_2\text{oxazolin})](\text{O}_3\text{SCF}_3)$ erhalten.^[207] Die Reaktivitäten der *trans*-Positionen zum P- und N-Donoratom unterscheiden sich erheblich. So zwingt der Ligand bei der Copolymerisation von CO und Ethylen das eintretende Substrat und die wachsende Polymerkette zueinander in eine *cis*-Anordnung. Die Öffnung des Chelattrings ist aber möglich: Zwei Äquivalente $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$ reagieren mit einem Äquivalent $[(\text{Pd}(\text{dmiba})(\mu\text{-Cl}))_2]$ ($\text{dmiba} = \text{N-Benzylidemethylamin}$) zu **39a** und **39b**, die in Lösung im Gleichgewicht vorliegen (Schema 16).^[211]



Schema 16. Das hemilabile Verhalten des Liganden $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$ in **39** und die Bildung des stabilen Chelatkomplexes **40** infolge der Deprotonierung von $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$.

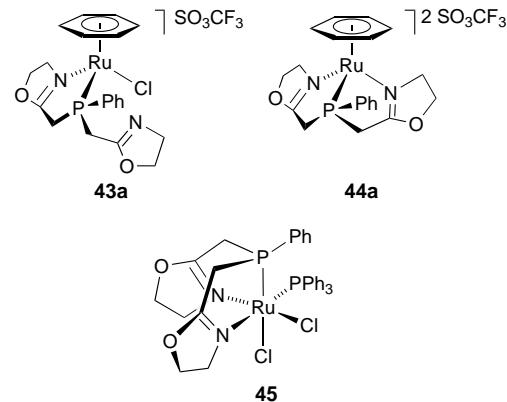
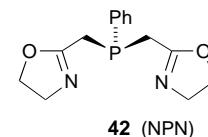
Dieses hemilabile Verhalten, das dem in Schema 31 beschriebenen entspricht, wurde anhand des IR-Spektrums von **39** in CH_2Cl_2 nachgewiesen, das zwei Schwingungsbanden

aufwies, die dem koordinierten und dem nicht koordinierten Oxazolinrest zugeordnet wurden. Durch Deprotonierung der PCH_2 -Gruppe wird $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$ in einen anionischen Dreielektronendonatorliganden umgewandelt und man erhält den stabilen Chelatkomplex **40** (Schema 16).^[210, 211] Während sich $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$ in **39** hemilabil verhält, ist das in **41** nicht der Fall, obwohl das Cl-Gegenion eine Koordinationsstelle am Ru-Zentrum besetzen könnte. Hier wird der Einfluss des Metallions auf das Koordinationsverhalten des Phosphonyloxazolinliganden deutlich.



4.2. Dreizähnige Liganden mit N,P,N- und anderen Donoren

Da $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$ bevorzugt stabile Chelatkomplexe bildet und recht inert gegenüber Substitutionen durch andere Liganden ist, haben wir den N,P,N-Liganden Bis(oxazolinyl)-(phenyl)phosphan **42** (NPN) entwickelt, dessen äquivalente Oxazolinreste abwechselnd dieselbe Koordinationsstelle am Metall besetzen können (Schema 3d).^[208]



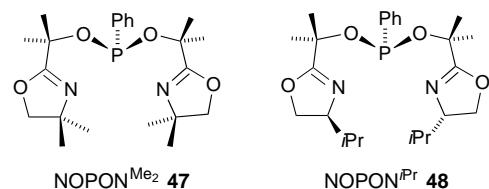
Überraschenderweise verhält sich der Ligand NPN im Komplex **43a** wie ein zweizähniger N,P-Chelatligand. Erst die Entfernung des Cl^- -Ions mit $\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ führt zu dem Komplex **44a**, in dem NPN über seine drei Donoren komplexiert.^[208] Ebenfalls dreizähnig tritt NPN im *fac*-Komplex **45** auf. Der Ligand scheint bevorzugt facial zu koordinieren, denn auch durch Variation der Ru-Ausgangsverbindungen und der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) konnten keine *mer*-Komplexe, sondern nur entweder **45** oder **44a** mit facialer bzw. pseudo-facialer Geometrie erhalten werden.

Da an Verbindungen, die Hydrierungen unter milden Bedingungen und vorzugsweise ohne Einsatz von gasförmigem Wasserstoff katalysieren, großes Interesse besteht,^[212, 213]

wurde **45** in der Transferhydrierung von Acetophenon in Propan-2-ol getestet. Mit dieser sehr aktiven Katalysatorvorstufe wurden Ausbeuten an Phenethylalkohol von bis zu 97 % und Turnoverfrequenzen von $112\,000 \text{ h}^{-1}$ erreicht.^[208]

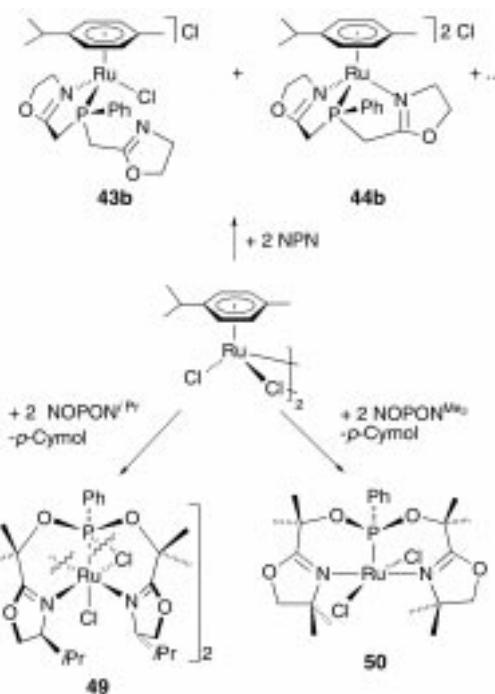
Heard et al. haben die Koordinationseigenschaften von Nishiyamas Pybox-Liganden in Komplexen mit sechsfach koordinierten Pt-, Re-, Mo- und W-Zentren untersucht. Im Komplex **46** konnten sie einen fluktuierenden intramolekularen Austausch des koordinierten Oxazolinrests mit dem nicht koordinierten Oxazolinring des zweizähnigen Liganden nachweisen.^[58, 166] Dieser Prozess verläuft nach einem „Tick-tock-twist“- [vgl. Gl. (4)] und/oder einem Rotationsmechanismus. Vergleicht man das Verhalten des Pybox-Liganden mit dem unseres Bis(oxazolinyl)(phenyl)-phosphans **42**, so ist zu erkennen, dass mit dem Austausch des Donors in dem Bindeglied zwischen den Oxazolinresten ($\text{sp}^2\text{-N}$ gegen $\text{sp}^3\text{-P}$) ein unterschiedliches Koordinationsverhalten verbunden ist, obwohl gleich große Chelatringe gebildet werden.

Wir synthetisierten daraufhin einen Liganden, der im Vergleich zu NPN längere Brücken zwischen dem P-Donor und der Oxazolineinheit aufwies. Dadurch erhofften wir uns eine größere Flexibilität und, daraus resultierend, eine meridionale Koordination des Liganden. Die Bis(oxazolinyl)(phenyl)phosphonit-Liganden **47** und **48** wurden durch die Um-



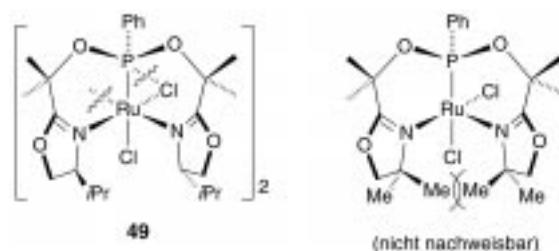
setzung von zwei Äquivalenten des entsprechenden 2-(α -Hydroxyalkyl)-2-oxazolins mit einem Äquivalent PPhCl_2 in Gegenwart von NEt_3 im Überschuss hergestellt.^[214] Das Komplexierungsverhalten dieser NOPON-Liganden gegenüber Ru^{II} unterscheidet sich von dem von NPN und wird durch die Substituenten am Oxazolinring beeinflusst: Die in Schema 17 aufgeführten Reaktionen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt (6 h, THF, Rückfluss) und führten in Abhängigkeit vom verwendeten Liganden zu drei völlig unterschiedlichen Produkten.

Im Unterschied zu den Bis(oxazolinyl)(phenyl)phosphonit-Liganden verdrängt NPN den *p*-Cymolliganden an Ru^{II} nicht, sondern bildet mono- (**43b**) und diktationische Komplexe (**44b**), in denen NPN als zwei- bzw. dreizähniger Ligand auftritt. Demzufolge scheint die Größe der Chelatringe (fünf- bzw. sechsgliedrig) und/oder die chemische Natur des P-Donoratoms (Phosphonit gegenüber Phosphan) eine wichtige Rolle für die Substitution des *p*-Cymolliganden zu spielen. Zudem sind die Oxazolinsubstituenten in $\text{NOPON}^{\text{Me}_2}$ und NOPON^{Pr} für deren unterschiedliches Komplexierungsverhalten verantwortlich. $\text{NOPON}^{\text{Me}_2}$ **47** lieferte den quadratisch



Schema 17. Unterschiedliches Verhalten der Liganden NPN, $\text{NOPON}^{\text{Me}_2}$, und NOPON^{Pr} in Ru^{II} -Komplexen.

pyramidalen *mer*-Komplex **50** mit fünffach koordiniertem Ru, NOPON^{Pr} **48** den zweikernigen Komplex **49** mit zwei facial koordinierenden NOPON-Liganden in der jeweils oktaedrischen Koordinationsphäre der beiden Metallzentren. In **47** sind die beiden Oxazolinringe an C4 jeweils mit zwei Methylgruppen und in **48** mit nur einer Isopropylgruppe am S-konfigurierten C4-Atom substituiert. NOPON^{Pr} kann facial koordinieren, weil die Isopropylgruppen bei entsprechender Annäherung der beiden Oxazolinreste verschiedene Räume beanspruchen, $\text{NOPON}^{\text{Me}_2}$ dagegen nicht, da sich in diesem Fall zwei der vier Methylgruppen gegenseitig sterisch behindern (Schema 18).



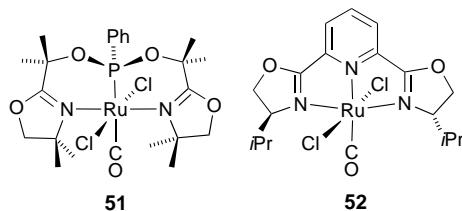
Schema 18. Die beiden Methylgruppen an C4 des Oxazolinrings verhindern die faciale Koordination von $\text{NOPON}^{\text{Me}_2}$.

Bei einer meridionalen Koordination ist dies jedoch nicht der Fall. Die Tatsache, dass kein Komplex des Typs $[\text{RuCl}_2(\text{NOPON}^{\text{Pr}})]$ nachgewiesen werden konnte, deutet darauf hin, dass dieser Ligandentyp bevorzugt facial koordiniert, sofern die Möglichkeit dazu gegeben ist.

Der vollständig charakterisierte Komplex **49** ist ein seltenes Beispiel für einen Komplex, in dem ein dreizähniger chiraler Bis(oxazolinyl)-Ligand nicht meridional koordiniert. In Vor-

untersuchungen zur asymmetrischen Transferhydrierung von Acetophenon in Propan-2-ol zum sekundären Alkohol erzielten wir mit diesem Katalysatorsystem 98 % Umsatz und 26 % ee.^[214]

Durch Einleiten von CO in eine Lösung der Komplexe $[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NOPON}^{\text{iPr}})]_2$ **49** und $[\text{RuCl}_2(\text{NOPON}^{\text{Me}_2})]$ **50** wurden Carbonylkomplexe erhalten, indem die freie sechste Koordinationsstelle besetzt bzw. die Cl-Brücke gespalten wurde. Eine weitere Anlagerung von CO wurde nicht beobachtet, was auf eine stabile meridionale und faciale Koordination der Chelatliganden hindeutet. Ein Vergleich sowohl der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen in den IR-Spektren als auch der Reaktivitäten des CO-Liganden der Komplexe $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{NOPON}^{\text{Me}_2})]$ **51**^[214] und $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Pybox}^{\text{iPr}})]$ **52**^[130] lässt erkennen, dass die Ru-CO-Bindung in **51** schwächer ist als die in **52**, da der *trans*-Effekt des P-Donors in NOPON^{Me₂} ausgeprägter ist als der des N-Donors im Pybox-Liganden. Dies veranschaulicht die elektronischen Effekte, durch die ein Multidonatorligand die Reaktivität eines Komplexes beeinflussen kann.

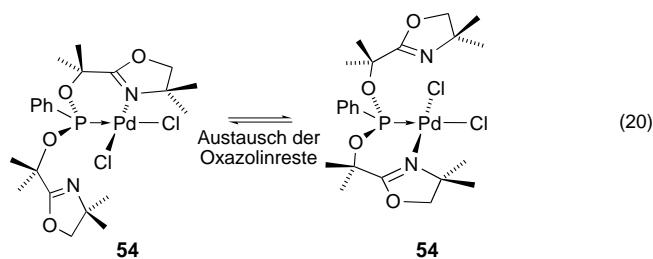


Da das hemilabile Verhalten des Liganden $\text{PCH}_2\text{oxazolin}$, wie bereits erwähnt, stark vom Metallzentrum abhängt, haben wir NOPON^{Me₂} als Ligand in Pd-Komplexen verwendet.^[209]

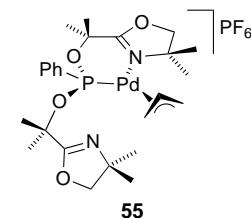
Wiederum ist der Unterschied im Koordinationsverhalten von NPN und NOPON^{Me₂} auffallend: NOPON^{Me₂} reagierte mit $[\text{Pd}(\text{NCMe})_4](\text{BF}_4)_2$ glatt zu **53**, während NPN unter den gleichen Bedingungen undefinierte Produkte lieferte. Interessant ist, dass auch in Gegenwart eines Überschusses an Acetonitril keine der Oxazolingruppen in **53** vom Pd-Zentrum abgespalten wird.

In **54** dagegen fungiert NOPON^{Me₂} als zweizähniger Ligand, wobei die beiden Oxazolinreste in einem schnellen dynamischen Prozess abwechselnd am Metallzentrum gebunden sind, wie durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie bewiesen wurde [Gl. (20)].^[209]

Dieses hemilabile Verhalten (Schema 3d) veranlasste uns, die Eigenschaften von NOPON^{Me₂} in Komplexen zu untersuchen, in denen sich die Haptizität eines weiteren Liganden ändern kann. Für unsere Experimente wählten wir Allylkomplexe, da die Allylgruppe als η^1 - oder η^3 -Ligand fungieren kann.^[215] Am weitesten verbreitet sind η^3 -Allylkomplexe, während η^1 -Allylkomplexe vorrangig von Platin^[216–218] und den frühen Übergangsmetallen^[219–221] bekannt sind. Die Art und Weise wie ein Allylfragment das Über-

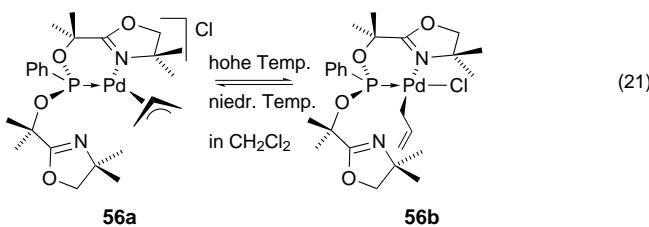


gangsmetall koordiniert und seine Fähigkeit, die Koordinationsgeometrie zu wechseln, beeinflusst den stereochemischen Verlauf von Reaktionen, die über Allylintermediate verlaufen.^[215, 222] Beispielsweise kann bei Allylpalladiumkomplexen ein $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Mechanismus auftreten, der sich positiv oder negativ auf die Enantioselektivität der katalysierten Reaktion auswirken kann. Deshalb ist es wichtig, die Bindungsart eines Allylliganden in einem (katalytischen) System zu kennen, um dessen Reaktivität verstehen und erklären zu können. Diesbezüglich wurden viele η^3 -Allylpalladiumkomplexe isoliert und untersucht. Nur wenige η^1 -Allylpalladiumkomplexe sind beschrieben, obwohl sie als reaktive Spezies oder postulierte Intermediate in C-C-Kupplungen auftreten. Um den gegenseitigen Einfluss des Allyl- und des NOPON^{Me₂}-Liganden zu erforschen, beschäftigten wir uns zunächst mit dem Allylkomplex **55**, den wir durch die Umsetzung von NOPON^{Me₂} mit 0.5 Äquivalenten $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ und einem Äquivalent NH_4PF_6 synthetisierten. Dieser Komplex hat ähnliche Eigenschaften wie $[\text{PdCl}_2(\text{NOPON}^{\text{Me}_2}\text{-N,P})]$, in dem die Oxazolin-N-Donoren des dynamisch zweizähnig koordinierenden Liganden am Zentralatom ständig gegeneinander ausgetauscht werden. Der Allylligand bleibt im Temperaturbereich 200–395 K η^3 -gebunden, sodass wir, entgegen Berichten über Allylpalladiumkomplexe mit P,N,N- und N,N,N-Liganden,^[223, 224] keinen Komplex vom Typ $[\text{Pd}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{(NOPON}^{\text{Me}_2}\text{-N,P,N})]^+$ nachweisen konnten.



Daraufhin verzichteten wir in der oben genannten Reaktion darauf, den Cl-Liganden des Edukts $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ durch PF_6^- zu ersetzen, damit dessen Koordination das dynamische Verhalten der übrigen Liganden beeinflussen kann. Tatsächlich erhielten wir (unter den gleichen Bedingungen wie für **55**) ein Produkt (**56**), in dem wir das fluktuierende Verhalten des Allylliganden durch temperaturabhängige ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachweisen konnten. Den spektroskopischen Daten zufolge fungiert NOPON^{Me₂} als dynamischer zweizähniger N,P-Ligand, während die Fluktuation zwischen η^1 - und η^3 -gebundener Allylgruppe mit der Anwesenheit des Cl^- -Ions in Zusammenhang steht [Gl. (21)].^[209]

Diese konkurrierende Koordination zwischen dem η^3 -Allylliganden und Cl^- gleicht einer reversiblen Chelatringöffnung mit geringem Energieaufwand, einem hemilabilen Verhalten, wie es in Schema 3l skizziert ist. Diese Zuordnung ist streng genommen allerdings nicht richtig, weil im Unter-



schied zu einem Hybridliganden ein η^3 -Allylligand zwei identische terminale C-Atome aufweist. Die dynamischen Eigenschaften von **56** scheinen auch vom Lösungsmittel abzuhängen, denn die ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei 260 K lassen erkennen, dass sich beim Wechsel von CH_2Cl_2 nach Toluol das Gleichgewicht zugunsten des statischen Komplexes mit η^1 -gebundenem Allylliganden verlagert.

Die Geometrie des Komplexes **56b** wurde durch Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[209] Der Komplex **56b** ist erst der zweite η^1 -Allylpalladiumkomplex und der erste *cis*-Allylchloro-Übergangsmetallkomplex, dessen Struktur beschrieben wurde. Wir haben die Wirkung des Gegenions und des Lösungsmittels auf die Haptizität des Allylliganden nachgewiesen, was für die stereochemische Kontrolle solcher asymmetrischer allylischer Substitutionsreaktionen sehr wichtig ist, deren Reaktivität und Enantioselektivität durch die Ionen und das Lösungsmittel signifikant beeinflusst werden.^[225, 226]

Noch ist unklar, ob der hemilabile NOPON $^{\text{Me}_2}$ -N,P-Chelatligand ein einfacher Zuschauerligand ist oder nicht. Eine entsprechende Konstellation mit sich gegenseitig beeinflussenden η^1 -Allyl- und Cl-Liganden ist mit zweizähnigen Liganden einschließlich Phosphanylaryl-^[112, 113] und Phosphanylferrocenyloxazolinen^[227] noch nie aufgetreten. Allerdings wurde diese Ligandenanordnung in Pd-Komplexen in Erwähnung gezogen, die als Intermediate in dynamischen Prozessen von η^3 -Allylpalladiumkomplexen auftreten sollen.^[228]

Wir konnten hier zeigen, dass (Phosphorylmethyl)oxazolin-Liganden nicht immer stabile Chelatkomplexe bilden, wie oft angenommen wird, sondern auch hemilabile Eigenschaften aufweisen können. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist die konkurrierende Koordination zwischen dem Oxazolin-N-Atom und einem externen Donorliganden wie dem Cl⁻-Ion. Dieses hemilabile Verhalten, das in Schema 31 illustriert ist, tritt nicht auf, wenn kein potentieller Donorligand vorhanden ist. Derartige konkurrierende Ligandenreaktionen sind natürlich von der chemischen Natur des Metallzentrums und der Coliganden abhängig. So verhält sich der Ligand PCH₂oxazolin in den Pd-Komplexen **39** anders als im Ru-Komplex **41**: Nur in **39** findet ein fluktuierender Austausch zwischen einem externen Cl⁻-Ion und dem N-Donor am Metall statt.

Für Untersuchungen des hemilabilen Verhaltens, das in Schema 3d skizziert ist, synthetisierten wir den N,P,N-Donorliganden **42**, der zwei identische Seitenarme mit Oxazolinresten hat. Erstaunlicherweise koordiniert dieser Ligand nur dreizähnig unter Bildung von ausschließlich *fac*-Komplexen

oder zweizähnig, wobei statische Komplexe entstehen. Ein gegenseitiger Austausch der chelatisierenden Seitenarme nach einem Ringöffnungs/Ringschluss-Mechanismus wurde nicht festgestellt.

Mit der Synthese des neuen Bis(oxazolinyl)(phenyl)phosphonit-Liganden **47** setzten wir die Studien fort. Dieser Ligand fungiert entweder als dreizähniger Chelatligand in statischen *fac*- oder *mer*-Komplexen oder zeigt als zweizähniger Ligand hemilabiles Verhalten mit der in Schema 3d skizzierten intramolekularen Konkurrenz zwischen den beiden Oxazolineinheiten. Der verwandte Ligand **48**, der anstelle der beiden Methylgruppen eine Isopropylgruppe am S-konfigurierten Oxazolin-C4-Atom aufweist, hat andere Koordinationseigenschaften: Er komplexiert ausschließlich dreizähnig unter Bildung von *fac*-Komplexen. Die Größe des Chelattrings und die chemische Natur des P-Donors spielt offensichtlich eine wesentliche Rolle beim Auftreten von Hemilabilität. In Gegenwart eines externen potentiellen Donorliganden wie dem Cl⁻-Ion sollte man ein deutliches dynamisches Verhalten erwarten, das dem bei den Komplexen **39** beschriebenen ähnelt. In Gleichung (21) ist allerdings ein unerwarteter Prozess wiedergegeben, in dem ein externer Chloridligand einen η^3 -Allylliganden in eine η^1 -Koordination zwingt, während die zweizähnige Koordination des NOPON $^{\text{Me}_2}$ -Liganden unbeeinflusst bleibt. Dies führte zur Isolierung des ersten *cis*- η^1 -Allylchlorokomplexes eines Übergangsmetalls.^[209]

5. Zusammenfassung

Die Hemilabilität von Hybridliganden ist ein reizvolles Phänomen von zunehmendem Interesse, wie die aktuellen Forschungen über hemilabiles Verhalten von Liganden zeigen. Die Verschiedenheit der in Schema 3 zusammengestellten dynamischen Prozesse lässt erkennen, dass zahlreiche, subtile Parameter harmonieren müssen, damit Hemilabilität auftritt. Besonders in der homogenen Katalyse weiß man um die große Bedeutung hemilabiler Liganden, mit denen immer wieder neue und aufregende Resultate erzielt werden. Seit einiger Zeit wird die Liganden-Hemilabilität auch bei der Entwicklung von neuen molekularen Sensoren und Materialien berücksichtigt. Mit dem Einbau von Oxazolinresten in Hybridliganden wurde es möglich, hemilabile Systeme, die chirale Informationen beinhalten und übertragen können, herzustellen und zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass derartige Studien zu neuen und interessanten Erkenntnissen führen werden.

Wir danken Prof. Henri Brunner, Regensburg, für hilfreiche Kommentare und den Hinweis auf Lit. [8, 10] sowie dem CNRS und dem Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie (Paris) für die finanzielle Unterstützung und ein Doktorandenstipendium für F.N. Weiterhin danken wir B. Lafleur (CURRI-visualisation, Université Louis Pasteur, Strasbourg) für die Anfertigung des Titelbildes.

Eingegangen am 22. März 2000 [A 402]
Übersetzt von Dr. Dieter Brunner, Weinheim

- [1] C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233.
- [2] a) A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27; b) Für neuere katalytische Anwendungen von P,O- und P,N-Liganden siehe z.B.: asymmetrische Hydrierung von Olefinen: J. Holz, R. Kadyrov, S. Borns, D. Heller, A. Börner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 61; asymmetrische Transferhydrierung von Ketonen: J.-X. Gao, X.-D. Yi, P.-P. Xu, C.-L. Tang, H.-L. Wan, T. Ikariya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 290; Silylierung von Arylhalogeniden: E. Shirakawa, T. Kurahashi, H. Yoshida, T. Hiyama, *Chem. Commun.* **2000**, *1895*; Ethylenimerisierung: J. Andrieu, P. Braunstein, F. Naud, R. D. Adams, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 43; CO/Olefin-Copolymerisation: E. Lindner, M. Schmid, P. Wegner, C. Nachtigal, M. Steimann, R. Fawzi, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 103; J. Andrieu, P. Braunstein, F. Naud, R. D. Adams, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 43; P. Braunstein, M. D. Fryzuk, M. Le Dall, F. Naud, S. J. Rettig, F. Speiser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *1067*; ringöffnende Metathesepolymerisation: E. Lindner, S. Pautz, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics* **1998**, *17*, 3006; Hydroformylierung von Olefinen: S. Gladiali, S. Medici, T. Kégl, L. Kollár, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1351; Hydroformylierung von Epoxiden: R. Weber, U. Englert, B. Ganter, W. Keim, M. Möthrat, *Chem. Commun.* **2000**, *1419*; asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden: J.-M. Brunet, O. Legrand, S. Reymond, G. Buono, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2554; Aminierung von aromatischen Olefinen: A. Tillack, H. Trauthwein, C. G. Hartung, M. Eichberger, S. Pittler, A. Jansen, M. Beller, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1327.
- [3] K. R. Dunbar, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 313.
- [4] J. I. Dulebohn, S. C. Haefner, K. A. Berglund, K. R. Dunbar, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 506.
- [5] E. B. Springman, E. L. Angleton, H. Birkedal-Hansen, H. E. van Wart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 364.
- [6] H. E. van Wart, H. Birkedal-Hansen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 5578.
- [7] T. G. Traylor, C. K. Chang, J. Geibel, A. Berzinis, T. Mincey, J. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6716.
- [8] H. Brunner, U. Obermann, P. Wimmer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, C1–C3.
- [9] H. Brunner, U. Obermann, P. Wimmer, *Organometallics* **1989**, *8*, 821.
- [10] H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 499.
- [11] H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846.
- [12] G. Balavoine, J.-C. Clinet, I. Lellouche, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5141.
- [13] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497.
- [14] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658.
- [15] P. Braunstein, D. Matt, F. Mathey, D. Thavard, *J. Chem. Res. Synop.* **1978**, *232*; P. Braunstein, D. Matt, F. Mathey, D. Thavard, *J. Chem. Res. Miniprint* **1978**, 3041.
- [16] P. Braunstein, M. Knorr, C. Stern, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 903.
- [17] N. Lugan, F. Laurent, G. Lavigne, T. P. Newcomb, E. W. Liimatta, J.-J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8607.
- [18] N. Lugan, F. Laurent, G. Lavigne, T. P. Newcomb, E. W. Liimatta, J.-J. Bonnet, *Organometallics* **1992**, *11*, 1351.
- [19] H. Werner, A. Stark, M. Schulz, J. Wolf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1126.
- [20] a) J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2000**, *19*, 2108; b) H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527; c) C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127.
- [21] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
- [22] J. J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 614.
- [23] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- [24] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.
- [25] M. Brookhart, J. M. De Simone, B. E. Grant, M. J. Tanner, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5378.
- [26] R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou, A. M. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1891.
- [27] E. Lindner, S. Pautz, M. Haustein, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 145.
- [28] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154.
- [29] E. M. Miller, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 480.
- [30] J. F. Remenar, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5573.
- [31] A. Ramirez, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11114.
- [32] J. Balsells, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3250.
- [33] I. Bertini, P. Dapporto, G. Fallani, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1703.
- [34] a) E. W. Abel, K. Kite, P. S. Perkins, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1459; b) E. W. Abel, K. Kite, P. S. Perkins, *Polyhedron* **1987**, *6*, 549.
- [35] H. Yang, M. Alvarez-Gressier, N. Lugan, R. Mathieu, *Organometallics* **1997**, *16*, 1401.
- [36] P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1361.
- [37] P. Braunstein, M. Knorr, T. Stähfeldt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1913.
- [38] P. Braunstein, J. Cossy, M. Knorr, C. Strohmann, P. Vogel, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1215.
- [39] M. Knorr, P. Braunstein, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 4910.
- [40] A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 303.
- [41] A. S. Abu-Surrah, B. Rieger, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2627; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2475.
- [42] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 663.
- [43] W. Keim, H. Maas, S. Mecking, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 430.
- [44] A. Vavasori, L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1996**, *110*, 13.
- [45] M. Sperrle, G. Consiglio, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1557.
- [46] B. Milani, A. Anzilutti, L. Vicentini, A. Sessanta o Santi, E. Zangrandino, S. Geremia, G. Mestroni, *Organometallics* **1997**, 5064.
- [47] M. J. Green, G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, F. Gerhards, B. F. Yates, K. Frankcombe, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1137.
- [48] K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 248.
- [49] E. Drent (Shell), *Eur. Pat. Appl.* 229408, **1986**.
- [50] J. A. van Brockhoven, E. Drent (Shell), EP 213671, **1987**.
- [51] S. L. Brown, A. R. Lucy (British Petroleum Co.), EP 314309, **1994**.
- [52] N. A. Cooley, A. Kirk (BP Chemicals), EP 619335, **1994**.
- [53] A. Gray, *Chem. Br.* **1998**, March, 44.
- [54] a) P. Braunstein, X. Morise, *Organometallics* **1998**, *17*, 540; b) P. Braunstein, J. Durand, X. Morise, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Organometallics* **2000**, *19*, 444.
- [55] P. Braunstein, X. Morise, *Chem. Rev.*, im Druck.
- [56] E. W. Abel, J. C. Dormer, D. Ellis, K. G. Orrell, V. Sik, M. B. Hurthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1073.
- [57] E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, H. M. Pain, V. Sik, M. B. Hurthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3441.
- [58] P. J. Heard, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2169.
- [59] K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik, M. W. Da Silva, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2797.
- [60] T. M. Gomes Carneiro, PhD Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, **1988**.
- [61] P. Braunstein, T. M. Gomes Carneiro, unveröffentlichte Ergebnisse (1988).
- [62] E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, H. M. Pain, V. Sik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 111.
- [63] A. Ecke, W. Keim, M. C. Bonnet, I. Tkatchenko, F. Dahan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5302.
- [64] A. Gelling, D. R. Noble, K. G. Orell, A. G. Osborne, V. Sik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3065.
- [65] A. Gelling, K. G. Orell, A. G. Osborne, V. Sik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3371.
- [66] a) S.-E. Bouaoud, P. Braunstein, D. Grandjean, D. Matt, D. Nobel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 488; b) P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1927.
- [67] P. Braunstein, Y. Chauvin, J. Nähring, Y. Dusausoy, D. Bayeul, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 851.
- [68] P. Braunstein, Y. Chauvin, J. Nähring, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 863.
- [69] L. Horner, G. Simons, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 497.

- [70] J. Andrieu, B. R. Steele, C. G. Scettas, C. J. Cardin, J. Fornies, *Organometallics* **1998**, *17*, 839.
- [71] J. Blin, P. Braunstein, J. Fischer, G. Kickelbick, M. Knorr, X. Morise, T. Wirth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2159.
- [72] P. Braunstein, D. Matt, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2043.
- [73] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, S.-E. Bouaoud, B. Carluer, D. Grandjean, P. Lemoine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 415.
- [74] M. J. Baker, J. R. Dilworth, J. G. Sunley, N. Weathley, *Eur. Pat. Appl.* **1995**, *632*, 6.
- [75] M. J. Baker, M. F. Giles, A. G. Orpen, M. J. Taylor, R. J. Watt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 197.
- [76] L. Gonzalvi, H. Adams, G. J. Sunley, E. Ditzel, A. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11233.
- [77] P. Braunstein, T. Faure, M. Knorr, T. Stähfeldt, A. DeCian, J. Fischer, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 35.
- [78] I. Le Gall, P. Laurent, L. Toupet, J.-Y. Salaün, H. des Abbayes, *Organometallics* **1997**, *16*, 3579.
- [79] I. Le Gall, P. Laurent, E. Soulier, J.-Y. Salaün, H. des Abbayes, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 13.
- [80] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3207.
- [81] C. A. Mirkin, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8596.
- [82] O. S. Wolfbeis, R. Reisfeld, I. Oehme, *Struct. Bonding* **1996**, *85*, 51.
- [83] J. Andrieu, P. Braunstein, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5975.
- [84] C. W. Rogers, M. O. Wolf, *Chem. Commun.* **1999**, 2297.
- [85] S. J. Chadwell, S. J. Coles, P. G. Edwards, M. B. Hurthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1105.
- [86] T.-Y. Hsieh, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3499.
- [87] A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Chem. Commun.* **1996**, 1785.
- [88] A. M. Allgeier, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 894.
- [89] D. A. Weinberger, T. B. Higgins, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1999**, *108*, 2748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2565.
- [90] J. Andrieu, P. Braunstein, A. D. Burrows, *J. Chem. Res. Synop.* **1993**, 380.
- [91] S. Bischoff, A. Weigt, H. Mießner, B. Lücke, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **1995**, *40*, 114.
- [92] S. Bischoff, A. Weigt, H. Mießner, B. Lücke, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 339.
- [93] A. Weigt, S. Bischoff, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *102*, 91.
- [94] M. Nandi, J. Jin, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9899.
- [95] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 63.
- [96] W. Keim, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 93.
- [97] W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235.
- [98] U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, *41*, 123.
- [99] P. Braunstein, Y. Chauvin, S. Mercier, L. Saussine, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2203.
- [100] J. Pietsch, P. Braunstein, Y. Chauvin, *New J. Chem.* **1998**, 467.
- [101] X. Gao, M. D. Fryzuk, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1176.
- [102] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte in *Transition Metal Catalyzed Polymerizations—Ziegler Natta and Metathesis Polymerization* (Hrsg.: R. P. Quirk), Cambridge University Press, Cambridge, **1988**, S. 472.
- [103] B. Åkermark, J. Martin, J.-E. Nyström, S. Strömberg, M. Svensson, K. Zetterberg, M. Zuber, *Organometallics* **1998**, *17*, 5367.
- [104] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1530.
- [105] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, F. Balegroune, S.-E. Bouaoud, D. Grandjean, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 353.
- [106] J. Andrieu, P. Braunstein, M. Drillon, Y. Dusausoy, F. Ingold, P. Rabu, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5986.
- [107] S.-E. Bouaoud, P. Braunstein, D. Grandjean, D. Matt, D. Nobel, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2279.
- [108] F. Balegroune, P. Braunstein, D. Grandjean, D. Matt, D. Nobel, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3320.
- [109] P. Braunstein, T. M. Gomes Carneiro, D. Matt, F. Balegroune, D. Grandjean, *Organometallics* **1989**, *8*, 1737.
- [110] G. R. Newkome, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2067.
- [111] C. Abu-Gnim, I. Amer, *J. Mol. Catal.* **1993**, *85*, L275.
- [112] A. Pfaltz, *Synlett* **1999**, *S1*, 835.
- [113] G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 203.
- [114] J. M. J. Williams, *Synlett* **1996**, 705.
- [115] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336.
- [116] a) H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, Vol. 1, VCH, New York, **1993**; b) H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, Vol. 2, VCH, New York, **1993**.
- [117] C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922.
- [118] I. Ojima, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, VCH, New York, **1993**.
- [119] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [120] D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059.
- [121] a) E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. 1, Springer, Berlin, **1999**; b) J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325.
- [122] a) C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 542; b) C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, D. Glasmacher, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 717.
- [123] A. Pfaltz, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 189.
- [124] A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1.
- [125] C. Bolm, T. K. K. Luong, K. Harms, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 887.
- [126] N. End, A. Pfaltz, *Chem. Commun.* **1998**, 589.
- [127] Y. Uozumi, K. Kato, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5063.
- [128] R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005.
- [129] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726.
- [130] H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247.
- [131] S. E. Denmark, R. A. Stavenger, A.-M. Faucher, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3375.
- [132] a) D. A. Evans, J. A. Murry, P. V. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 798; b) D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka, P. von Matt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7559.
- [133] D. Carmona, C. Cativiela, S. Elipe, F. J. Lahoz, M.-P. Lamata, M.-P. López-Ram de Viú, L. A. Oro, C. Vega, F. Viguri, *Chem. Commun.* **1997**, 2351.
- [134] S. Yao, S. Saabi, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2435.
- [135] a) M. Nakamura, M. Arai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1179; b) M. Nakamura, A. Hirai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8489.
- [136] a) M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Karrer, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1999**, *18*, 4970; b) M. A. Stark, G. Jones, C. J. Richards, *Organometallics* **2000**, *19*, 1282.
- [137] C. Bolm, K. Muñiz-Fernández, A. Seger, G. Raabe, K. Günther, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7860.
- [138] C. Bolm, K. Muñiz, *Chem. Commun.* **1999**, 1295.
- [139] D. A. Evans, D. W. C. MacMillan, K. R. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10859.
- [140] O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 200.
- [141] M. Ohff, A. Ohff, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1999**, 357.
- [142] D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5328.
- [143] S. K. Bertilsson, L. Tedenborg, D. A. Alonso, P. G. Andersson, *Organometallics* **1999**, *18*, 1281.
- [144] K. B. Hansen, N. S. Finney, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 676.
- [145] H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500.

- [146] H. Brunner, R. Störiko, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 771.
- [147] M. Bandini, P. G. Cozzi, L. Negro, A. Umani-Ronchi, *Chem. Commun.* **1999**, 39.
- [148] N. S. Perch, R. A. Windenhofer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6960.
- [149] T. Langer, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1381.
- [150] T. Sammakia, E. L. Stangeland, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6104.
- [151] Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1999**, 18, 2291.
- [152] A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2897.
- [153] P. Schnider, G. Koch, R. Prétöt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 887.
- [154] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6421.
- [155] P. G. Cozzi, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, 14, 4994.
- [156] M. Brookhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine, H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3641.
- [157] M. Brookhart, M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7219.
- [158] S. Bartolini, C. Carfagna, A. Musco, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, 16, 9.
- [159] A. Aeby, A. Gspone, G. Consiglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11000.
- [160] P. G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2921.
- [161] R. P. Singh, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1997**, 27, 155.
- [162] H. R. Hoveyda, V. Karunaratne, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5408.
- [163] G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 361.
- [164] F. Glorius, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **1999**, 1, 141.
- [165] M. Gómez-Simón, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3755.
- [166] P. J. Heard, C. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1083.
- [167] E. J. Corey, K. Ishihara, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6807.
- [168] J. M. Brown, P. J. Guiry, D. W. Price, M. B. Hursthouse, S. Karalulov, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 561.
- [169] Y. Motoyama, N. Makihara, Y. Mikami, K. Aoki, H. Nishiyama, *Chem. Lett.* **1997**, 951.
- [170] K. L. Bray, C. P. Butts, G. C. Lloyd-Jones, M. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1421.
- [171] K. Selvakumar, M. Valentini, M. Wörle, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, 18, 1207.
- [172] Y. Motoyama, Y. Mikami, H. Kawakami, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **1999**, 18, 3584.
- [173] A. J. Blacker, M. L. Clarke, M. S. Loft, M. F. Mahon, J. M. J. Williams, *Organometallics* **1999**, 18, 2867.
- [174] P. A. Bonnardel, R. V. Parish, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3185.
- [175] J. Hall, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1.
- [176] Q.-L. Zhou, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4467.
- [177] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 339.
- [178] H. Fritsch, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1005.
- [179] T. G. Gant, A. I. Meyers, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2297.
- [180] A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5617.
- [181] M. McKennon, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3568.
- [182] M. Gómez, G. Muller, M. Rocamora, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 769.
- [183] S. Ikeda, D.-M. Cui, Y. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4712.
- [184] H. Brunner, P. Brandl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, C81.
- [185] C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2015.
- [186] G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7793.
- [187] H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2223.
- [188] Y. Jiang, Q. Jiang, G. Zhu, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 215.
- [189] Y. Jiang, Q. Jiang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3817.
- [190] C. J. Fahrni, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 491.
- [191] C. J. Fahrni, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 507.
- [192] „Heterometallic Clusters in Catalysis“: P. Braunstein, J. Rosé in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 616.
- [193] N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2024.
- [194] M. Sawamura, H. Nagata, H. Sakamoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2586.
- [195] R. Guillard, S. Brandès, C. Tardieu, A. Tabard, M. L'Her, C. Miry, P. Gouerec, Y. Knop, J. P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11721.
- [196] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 65, 219.
- [197] P. Braunstein, J. Rosé in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 351.
- [198] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, 260, 1784.
- [199] H. Brunner, J. Berghofer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 161.
- [200] H. Brunner, B. Haßler, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 126.
- [201] H. Brunner, B. Haßler, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 476.
- [202] E. J. Corey, Z. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4001.
- [203] H. Brunner, R. Störiko, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 771.
- [204] S.-E. Bouaoud, P. Braunstein, D. Grandjean, D. Matt, D. Nobel, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3765.
- [205] P. Braunstein, Y. Chauvin, J. Nähring, A. DeCian, J. Fischer, A. Tiripicchio, F. Uguzzoli, *Organometallics* **1996**, 15, 5551.
- [206] J. Andrieu, P. Braunstein, F. Naud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2903.
- [207] P. Braunstein, M. D. Fryzuk, M. Le Dall, F. Naud, S. Rettig, F. Speiser, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1067.
- [208] P. Braunstein, M. D. Fryzuk, F. Naud, S. J. Rettig, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 589.
- [209] P. Braunstein, F. Naud, A. Dedieu, M.-M. Rohmer, A. DeCian, S. J. Rettig, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [210] P. Braunstein, F. Naud, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Chem. Commun.* **2000**, 897.
- [211] P. Braunstein, F. Naud, S. J. Rettig, *New J. Chem.* **2001**, 25, 32.
- [212] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97.
- [213] M. J. Palmer, M. Willis, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 2045.
- [214] P. Braunstein, F. Naud, A. Pfaltz, S. J. Rettig, *Organometallics* **2000**, 19, 2676.
- [215] G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 257.
- [216] S. Numata, R. Okawara, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1737.
- [217] J. A. Kaduk, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 199.
- [218] H. A. Jenkins, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, 16, 1946.
- [219] G. Erker, K. Berg, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1987**, 6, 2620.
- [220] Y. Wielstra, R. Duchateau, S. Gambarotta, C. Bensimon, E. Gabe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 183.
- [221] D. M. Antonelli, A. Leins, J. M. Stryker, *Organometallics* **1997**, 16, 2500.
- [222] B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.
- [223] R. E. Rükle, V. E. Kaasjager, P. Wehman, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, J. Fraanje, K. Goubitz, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, 15, 3022.
- [224] S. Ramdeehul, L. Barloy, J. A. Osborn, *Organometallics* **1996**, 15, 5442.
- [225] M. Bovens, A. Togni, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, C28–C31.
- [226] B. Bartels, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **1999**, 741.
- [227] J. Park, Z. Quan, S. Lee, H. Ahn, C.-W. Cho, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 140.
- [228] S. Hansson, P.-O. Norrby, M. P. T. Sjögren, B. Åkermark, *Organometallics* **1993**, 12, 4940.