

P@C<sub>60</sub> durch Beschuss dünner Schichten der Fullerene auf eine Kathode mit energiereichen N<sup>+</sup>- bzw. P<sup>+</sup>-Ionen.<sup>[25]</sup>

Diese ausgewählten Beispiele der jüngeren Fullerencchemie zeigen mehr denn je, welch hohes Potential an ungewöhnlichen Strukturen mit neuartigen Eigenschaften mit dieser Stoffklasse verbunden ist. Fest steht, dass sich die Fullerencchemie noch immer in einer frühen Phase befindet, und man darf auf künftige Überraschungen gespannt sein.

[1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.

[2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.

[3] C. Thilgen, F. Diederich, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 135–171.

[4] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.

[5] a) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317–323.

[6] a) A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *199*, 1–65; F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537–545.

[7] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3979.

[8] D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 321–327.

[9] P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. M. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, *254*, 1183–1185.

[10] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600–602.

[11] T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.* **1999**, 663–669.

[12] a) S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506–6509; b) R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castroro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6510–6512.

[13] L. L. Dugan, D. M. Turetsky, C. Du, D. Lobner, M. Wheeler, C. R. Almli, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, D. W. Choi, T.-S. Lin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 9434–9439.

[14] a) J. C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, F. Wudl, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 93–134; b) A. Hirsch, B. Nuber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 795–804.

[15] Für ein neues Beispiel eines Cluster-geöffneten Fullerens siehe: G. Schick, T. Jarrosson, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2508–2512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2360–2363.

[16] a) F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 263–277; b) A. M. Caddell, C. L. Asplund, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2403–2405; c) M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1915–1918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1845–1848.

[17] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L. T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. von Issendorf, *Nature* **2000**, *407*, 60–62.

[18] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4079–4081; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915–3917.

[19] I. S. Neretin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, Y. L. Slovokhotov, O. V. Boltalina, P. A. Troshin, A. Y. Lukonin, L. N. Sidorov, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3411–3414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3273–3276.

[20] O. V. Boltalina, V. Yu. Markov, P. A. Troshin, A. D. Darwish, J. M. Street, R. Taylor, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 809–811; *Angew. Int. Ed.* **2001**, *39*, 787–789.

[21] G. Schick, M. Levitus, L. D. Kvetko, B. A. Johnson, I. Lamparth, R. Lunkwitz, B. Ma, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3246–3247.

[22] C. R. Woods, J.-P. Bourgeoise, P. Seiler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3971–3974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3813–3816.

[23] W. Qian, M. D. Barthberger, S. J. Pastor, K. N. Houk, C. L. Wilkins, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8333–8334.

[24] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harloh, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Nadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maltra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.

[25] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075.

[26] H. Mauser, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858–2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2835–2838.

[27] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruß, K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2432–2437.

## Hochenantioselektiv oder nicht? – Chirale einzähnige Monophosphorliganden in der asymmetrischen Hydrierung

Igor V. Komarov und Armin Börner\*

Die Entwicklung war zu Ende, bevor sie richtig begonnen hatte – die Rede ist von der Nutzung einzähniger chiraler Monophosphorliganden in Rhodium(I)-Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung. Zunächst erschien jedoch alles sehr vielversprechend. 1965 fanden Wilkinson und Mitarbeiter, dass [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] die Hydrierung von Olefinen katalysiert.<sup>[1]</sup> Nur wenige Monate später berichteten Vaska und

Rhodes über die Anwendung von *trans*-koordinierten Bis(monophosphan)komplexen des Iridiums zur Reduktion von Alkenen.<sup>[2]</sup> Auch in anderen, gerade entdeckten Metallkatalysen dominierten Monophosphane. *cis*-Chelatisierende Diphosphane wie Bis(diphenylphosphanyl)ethan verlangsamten die Hydrierung um Größenordnungen. Untersuchungen zum Mechanismus belegten, dass die Dissoziation eines Phosphans vom Wilkinson-Komplex für die Initiierung des Katalyzyklus essentiell ist. Aus diesem Grund hielt man zweizähnige Diphosphanliganden, deren Verbleib am Metallzentrum durch den Chelateffekt unterstützt wird, für wenig geeignet.<sup>[3]</sup>

Der Vorschlag von Horner und Mitarbeitern aus dem Jahre 1968, auch chirale Monophosphane für die enantioselektive

[\*] Prof. Dr. A. Börner, Dr. I. V. Komarov  
Institut für Organische Katalyseforschung an der  
Universität Rostock e.V.  
Buchbinderstraße 5/6, 18055 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-46693-24  
E-mail: armin.boerner@ifok.uni-rostock.de

Hydrierung prochiraler Olefine einzusetzen, war somit zeitgemäß und folgerichtig.<sup>[4]</sup> Die beiden Monsanto-Chemiker Knowles und Sabacky realisierten diesen Vorschlag nur wenige Monate später durch die Anwendung der Rhodiumkomplexe mit den P-chiralen Liganden PAMP (*o*-Anisylmethylphenylphosphan **1a**) und CAMP (*o*-Anisylcyclohexylmethylphosphan **1b**) für die Hydrierung von Atropasäure.<sup>[5]</sup> Sie erhielten Hydratropasäure in 15 % optischer Ausbeute. Itaconsäure ( $\text{ItH}_2$ ), deren Karriere als prochirales Testsubstrat mit dieser Mitteilung begann, wurde mit 3 % optischer Ausbeute reduziert.

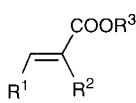
**1a:**  $\text{R}^1 = o\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$  (PAMP)  
**1b:**  $\text{R}^1 = o\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{cyc-C}_6\text{H}_{11}$  (CAMP)  
**1c:**  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$



Noch im gleichen Jahr zeigten nun auch Horner et al., dass sich prochirale Styrole mit einem *in situ* gebildeten  $\text{Rh}^I$ -Komplex des Methylphenyl-*n*-propylphosphans **1c** mit bis zu 8 % optischer Ausbeute hydrieren lassen.<sup>[6]</sup> Offensichtlich waren die enttäuschend niedrigen Enantioselektivitäten ein wesentlicher Hinderungsgrund für die schnelle Verbreitung der neuen Hydrierungsmethode. Hinzu kam die einseitige Fokussierung auf P-chirale Phosphane, deren Synthese zu jener Zeit relativ kompliziert war und nicht immer racemisierungsfrei verlief.

Die Situation änderte sich 1971 gravierend, als Dang und Kagan die Synthese und Anwendung von (*R,R*)-DIOP, dem

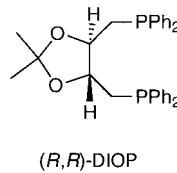
$\text{ItH}_2$ :  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{ItMe}_2$ :  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{COOMe}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$   
 $\text{aH}$ :  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{NHAc}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{aMe}$ :  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{NHAc}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$   
 $\text{AH}$ :  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{NHAc}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$   
 $\text{AMe}$ :  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{NHAc}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Me}$



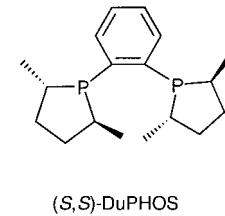
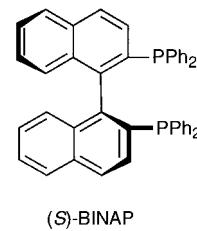
ersten chiralen Diphosphanliganden, bekanntgaben.<sup>[7]</sup> Mit dem entsprechenden  $\text{Rh}^I$ -Komplex wurden bei der Hydrierung von (*Z*)-*N*-Acetylaminozimtsäure (AH) auf Anhieb 72 % optische Ausbeute bei annähernd quantitativem Umsatz erhalten – wohlgerne: mit dem Rhodiumkomplex eines Diphosphans. Drei Erfordernisse standen bei der Konzipierung von DIOP im Mittelpunkt: 1) Maximale konformative Starrheit des Liganden, 2) feste Koordination am Metallzentrum und 3) Verwendung eines Liganden mit chemisch äquivalenten Phosphoratomen.<sup>[8]</sup>

Es bleibt Chemiehistorikern vorbehalten, alle Gründe für den nun einsetzenden Wechsel der Forschung von Mono- zu Diphosphanliganden in ihrer ganzen Komplexität zu analysieren. Die einfache Herstellung von enantiomerenreinem (*R,R*)-DIOP ausgehend von natürlich vorkommender (+)-Weinsäure, die für Siebenringchelate typischen kurzen Hydrierzeiten und die für die damalige Zeit hervorragenden Enantioselektivitäten auch bei der Reduktion anderer Substrate spielten sicherlich eine gewichtige Rolle und stimulierten die Suche nach ähnlich effektiven (Diphosphan-)Liganden. Diese wurden in den folgenden Jahren auch in immenser Zahl synthetisiert und vor allem bei der Normaldruckhy-

drierung von Itaconsäure ( $\text{ItH}_2$ ), *N*-Acetylaminoacrylsäure (aH) und (*Z*)-*N*-Acetylaminozimtsäure (AH) oder deren Methylestern ( $\text{ItMe}_2$ , aMe, AMe) – Substrate, die bis heute als Messlatte gelten – getestet.<sup>[9]</sup>



Meilensteine bei der Entwicklung der Familie der Diphosphane waren z. B. die Etablierung von BINAP<sup>[10]</sup> und DuPHOS.<sup>[11]</sup> Zunehmend wurde nun auch das Potential von chiralen Diphosphankomplexen des Rutheniums<sup>[12]</sup> und Iridiums<sup>[13]</sup> für die Hydrierung



erkannt. Parallel wurden Untersuchungen zum Mechanismus der enantioselektiven Hydrierung<sup>[14]</sup> und ihrer Beeinflussbarkeit durch Ligandenparameter durchgeführt.<sup>[15]</sup> Den Diphosphanen wurden Diphosphinite<sup>[16]</sup> und jüngst auch sehr effektive Diphosphonite<sup>[17]</sup> und Diphosphite<sup>[18]</sup> sowie Hybridliganden zur Seite gestellt.<sup>[19]</sup>

Die Tatsache, dass noch 1972 Knowles und Mitarbeiter bis zu 90 % optische Ausbeute bei der Hydrierung von ungesättigten *N*-Acetylphenylalaninvorstufen mit einem Rh-Katalysator des Monophosphans CAMP vermeldeten, ging in der Euphorie über die zweizähnigen Liganden völlig unter.<sup>[20]</sup> Es bleibt festzuhalten, dass in den letzten 30 Jahren einzähnige Monophosphorliganden in der enantioselektiven Hydrierung ein Schattendasein führten. Natürlich wurden hin und wieder auch chirale Monophosphorverbindungen hergestellt, doch stellten diese meistens nur Zwischenprodukte auf der Suche nach noch effizienteren und patentfreien Diphosphorliganden dar.

Als Ironie des Schicksals mag gelten, dass ausgerechnet Kagan, der mit DIOP die rasante Entwicklung der chelatisierenden Diphosphorliganden initiiert und so nachhaltig beeinflusst hatte, kürzlich in einer Retrospektive über Monophosphane auch im Hinblick auf die enantioselektive Hydrierung zu folgender Schlussfolgerung kam: „We can expect that they [monophosphanes] will play a role of increasing importance in many aspects of organometallic catalysis. We hope that this review will encourage practitioners of asymmetric catalysis to consider the potential of chiral monodentate phosphines and to investigate this area which has been quite neglected till now“.<sup>[21]</sup>

Die Anregung aus berufenem Munde fand unerwartet und schnell Resonanz. Gleich mehrere Arbeitskreise informierten in den letzten Monaten über die Anwendung von einzähnigen Phosphorliganden in der hohenantioselektiven Hydrierung, wobei verschiedene Oxidationsstufen des dreiwertigen Phosphors Beachtung fanden. Vorwegzunehmen ist, dass Guillen und Fiaud schon 1999 über den Rhodiumkomplex des 1,2,5-

Triphenylphospholans **2a** berichteten, einer einzähnigen Spezies vom DuPHOS-Typ, der AMe mit 82 % *ee* reduziert (Tabelle 1).<sup>[22, 23]</sup> Das mit diesem Liganden eng verwandte 2,5-Dimethylphospholan **2b** stand übrigens ganz am Anfang der Entwicklung des zweizähnigen DuPHOS durch Burk et al., wird jedoch aufgrund seiner niedrigen Enantioselektivitäten bei der Hydrierung (maximal 60 % *ee*)<sup>[24]</sup> seither nur als Synthesebaustein für zweizähnige Liganden verwendet.<sup>[25]</sup>

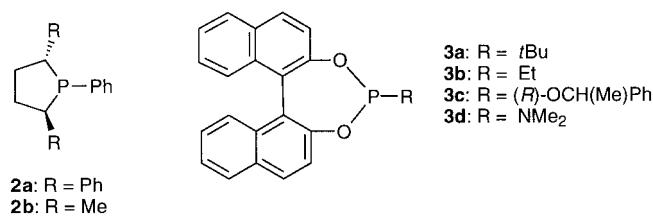


Tabelle 1. Hohenenantioselektive Rh-katalysierte Hydrierung mit Monophosphorliganden.

Ligand	Substrat	<i>ee</i> [%]	Autor(en), Literatur
<b>2a</b>	AMe	82–92 (S)	Fiaud <sup>[22, 23]</sup>
(S)- <b>3a</b>	aMe	92 (R)	Orpen und Pringle <sup>[26]</sup>
(R)- <b>3b</b>	aMe	94 (S)	Reetz <sup>[27]</sup>
(R)- <b>3b</b>	ItMe <sub>2</sub>	90 (R)	Reetz <sup>[27]</sup>
(S)- <b>3c</b>	ItMe <sub>2</sub>	> 99 (S)	Reetz <sup>[28]</sup>
(S)- <b>3d</b>	AMe	98.4 (R)	de Vries und Feringa <sup>[30]</sup>
(S)- <b>3d</b>	AH	97.1 (R)	de Vries und Feringa <sup>[30]</sup>
(S)- <b>3d</b>	aMe	> 99 (R)	de Vries und Feringa <sup>[30]</sup>
(S)- <b>3d</b>	aH	98.7 (R)	de Vries und Feringa <sup>[30]</sup>
(S)- <b>3d</b>	ItH <sub>2</sub>	96.6 (S)	de Vries und Feringa <sup>[30]</sup>

Orpen, Pringle und Mitarbeiter fanden 2000, dass bei der Hydrierung von aMe mit dem asymmetrischen Monophosphonit **3a** 92 % *ee* und damit höhere Enantioselektivitäten möglich sind als mit vergleichbaren *C*<sub>2</sub>-symmetrischen Diphosphonitanaloga.<sup>[26]</sup> Mit dieser Publikation wurde erstmals die weithin und jahrelang akzeptierte Überlegenheit von zweizähnigen Diphosphorliganden in Frage gestellt. Reetz und Sell wiesen in einer Replik darauf hin, dass durch Austausch der *tert*-Butyl- gegen die Ethylgruppe (→**3b**) die Enantioselektivität sogar noch etwas gesteigert werden kann.<sup>[27]</sup> Auch ItMe<sub>2</sub> wurde mit dem gleichen Katalysator mit respektablen 90 % *ee* hydriert. Dessen ungeachtet erbrachten die zum Vergleich getesteten Diphosphonitliganden >99 % *ee*. Die alte Regel, dass chelatisierende Diphosphorliganden überlegen sind, galt anscheinend weiterhin.

Ein klares Unentschieden mit nicht mehr zu übertreffenden Enantioselektivitäten wurde nun unter Verwendung einzähniger Binaphtholphosphite und -phosphoramidite erreicht. So synthetisierten Reetz und Mehler das Monophosphit **3c**, dessen Katalysator bei der Hydrierung von ItMe<sub>2</sub> >99 % *ee* induziert.<sup>[28]</sup> Besonders erwähnenswert sind die hohen Substrat:Rhodium-Verhältnisse von bis zu 5000:1, die bei 20 h Reaktionszeit und Normaldruck noch einen vollständigen Umsatz garantieren. Interessanterweise spielt die Konfiguration am chiralen Kohlenstoffatom des Benzylethers kaum eine Rolle. Die Enantioselektivität wird bei diesem Ligandenotyp durch den chiralen Binaphthylrest dominiert, ganz im Unterschied zu anderen P-Substituenten, z.B. sterisch an-

spruchsvollen Aryloxyresten, die sehr nachhaltig Enantioselektivität und Umsatz beeinträchtigen.

Phosphoramidite, eine Ligandenklasse, die erst kürzlich in Form von Hybridchelatliganden in die asymmetrische Hydrierung eingeführt wurde,<sup>[29]</sup> induzieren als einzähnige Liganden ebenfalls hervorragende Enantioselektivitäten. So konnten de Vries, Feringa und Mitarbeiter mit einem Rhodiumkomplex des Binaphtholphosphoramidits **3d** nach Optimierung von Lösungsmittel und Reaktionstemperatur Standardsubstrate mit >96 % *ee* reduzieren.<sup>[30]</sup>

Es fällt auf, dass jene Liganden, die extrem hohe Enantioselektivitäten ermöglichen, Phosphorderivate des Binaphthols sind. Anhand der Kristallstrukturanalysen von Pt<sup>II</sup>-Komplexen mit Monophosphonitliganden gelang Orpen und Pringle eine plausible Erklärung, die für die Entwicklung anderer selektiver Monophosphorliganden hilfreich sein kann.<sup>[26]</sup> Durch die *cis*-Koordination nehmen die beiden sterisch anspruchsvollen Monophosphonitliganden eine konformativ äußerst stabile Konformation am Metallzentrum ein, wobei die Rotation um die P-O-Bindung eingeschränkt wird. In dieser Anordnung ragen die beiden Biarylreste aus der Projektionsebene heraus, was auch als Edge-on-Ausrichtung bezeichnet wird. In einem virtuellen Koordinatensystem werden damit zwei sich gegenüberliegende Quadranten belegt (Abbildung 1A). Die Quadranten links oben und

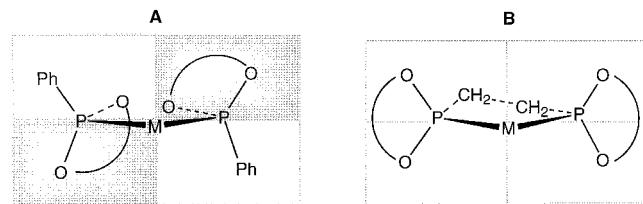


Abbildung 1. Einzähnige (A) und chelatisierende (B) Binaphthylliganden an einem Metallzentrum und ihr Effekt auf die stereoselektive Besetzung von Quadranten.

rechts unten bleiben frei, sie werden aufgrund der planaren Anordnung der beiden Phenylgruppen in der Projektionsebene (face-on) durch letztere nicht wirkungsvoll besetzt. Aus Untersuchungen mit chelatisierenden Diphosphorligand-Komplexen ist bekannt, dass eine solche alternierende Edge/Face-Anordnung<sup>[31]</sup> die diastereodifferenzierende Koordination eines prochiralen Substrates durch Minimierung der abstoßenden Wechselwirkungen gewährleisten kann.<sup>[32]</sup> Im Unterschied dazu wird beim ebenfalls *cis*-koordinierten Diphosphonit durch die Chelatisierung jenes Rotamer stabilisiert, bei dem sich die Biarylreste in Face-on-Ausrichtung befinden; keiner der vier Quadranten wird bevorzugt (Abbildung 1B). Somit wird die Möglichkeit zur diastereoselektiven Erkennung des prochiralen Substrates deutlich gemindert.

Auf der Basis des gemeinsam gültigen Modells<sup>[33]</sup> und gestützt durch erste semiempirische Rechnungen von de Vries und Feringa<sup>[30]</sup> wird deutlich, dass sich Mono- und Diphosphorliganden im Mechanismus des Chiralitätstransfers bei der asymmetrischen Hydrierung nicht grundsätzlich un-

terscheiden müssen.<sup>[34]</sup> Die eingangs erwähnte Forderung von Kagan nach der konformativen Starrheit des Katalysators ist offensichtlich auch durch zwei geeignete einzähnige Monophosphorliganden zu erfüllen. Angesichts dieser Ergebnisse vereinfacht sich letztlich die strategische Entscheidung, ob man in Zukunft eher Mono- oder Diphosphorliganden favorisieren sollte, zur prinzipiellen Frage jeglicher asymmetrischen Katalyse: Hohenantioselektiv oder nicht?

Offensichtlich ist jedoch das Potential von chiralen Monophosphorliganden bei der Hydrierung bei weitem noch nicht ausgeschöpft, eine Hypothese, die durch schon länger bekannte, exzellente Ergebnisse in anderen asymmetrischen Katalysen gestützt wird.<sup>[21]</sup> Sicherlich sind die Anforderungen an das Design hohenantioselektiv wirkender Monophosphorliganden höher, was jedoch die Suche nach neuen Prinzipien der selektiven Stabilisierung von diastereomeren Katalyseintermediaten, z.B. über sekundäre Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metall oder Substrat,<sup>[35]</sup> stimulieren sollte. Die Synthese von Monophosphorliganden, die oftmals einfacher ist als die der Diphosphorverbindungen, rechtfertigt in jedem Fall eine verstärkte Hinwendung zu diesem in der Vergangenheit gering geschätzten Ligandentyp.

[1] J. F. Young, J. A. Osborne, F. A. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1965**, 131–132.

[2] L. Vaska, R. E. Rhodes, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4970–4971.

[3] Über anfängliche Probleme bei der Anwendung von Diphosphorliganden in der homogenen Katalyse informieren sehr anschaulich: P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741.

[4] L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4023–4026.

[5] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445–1446.

[6] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 942–943.

[7] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 481.

[8] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429–6433.

[9] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds, Vol. I*, VCH, Weinheim, **1993**; U. Nagel, J. Albrecht, *Top. Catal.* **1998**, 5, 3–23.

[10] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932–7934.

[11] M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518–8519.

[12] R. G. Ball, B. R. James, J. Trotter, D. K. W. Dang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 460–461; J.-P. Genêt in *Advanced Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: G. R. Stephenson), Chapman & Hall, London, **1996**, S. 146–180.

[13] Y. N. C. Chan, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9400–9401; F. Spindler, B. Pugin, H.-U. Blaser, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 561–562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 558–559.

[14] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5952–5954; J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 344–346; J. M. Brown in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 121–182.

[15] K. Inoguchi, S. Sakuraba, K. Achiwa, *Synlett* **1992**, 169–178; T. V. RajanBabu, T. A. Ayers, A. L. Casalnuovo, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4101–4102.

[16] R. Selke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 249–256.

[17] M. T. Reetz, A. Gosberg, R. Goddard, S.-H. Kyung, *Chem. Commun.* **1998**, 2077–2078.

[18] M. T. Reetz, T. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 134–136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 179–181.

[19] Ligandensammlungen finden sich in: H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds, Vol. II*, VCH, Weinheim, **1993**; J. Holz, M. Quirmbach, A. Börner, *Synthesis* **1997**, 983–1006; M. Ohff, J. Holz, M. Quirmbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, 1391–1415.

[20] W. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 10–11.

[21] F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, 48, 315–324.

[22] F. Guillen, J.-C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2939–2942.

[23] Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen sind bis zu 92 % ee möglich: F. Guillen, Dissertation, Université Paris-Sud, **1999**.

[24] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 569–592.

[25] M. J. Burk, A. Pizzano, J. A. Martin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 250–260.

[26] C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961–962.

[27] M. T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6333–6336.

[28] M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4047–4049; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3889–3890.

[29] G. Franciò, F. Faraone, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1486–1488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1428–1430.

[30] M. van den Berg, A. J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11539–11540.

[31] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weintraub, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946–5952.

[32] H. Brunner, A. Winter, J. Breu, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 285–306; C. R. Landis, S. Feldgus, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2985–2988; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2863–2866, zit. Lit.

[33] Es ist nicht auszuschließen, dass in den vorliegenden Katalysatoren π-Stapelungseffekte, wie sie kürzlich an Pd-Bis(monophosphan)-Komplexen gefunden wurden, ebenfalls zur konformativen Stabilisierung beitragen (H. Brunner, I. Deml, W. Dirlberger, B. Nuber, W. Reiher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 43–54).

[34] Im Unterschied zu den Hydriermessungen, die in Lit. [26, 27, 30] beschrieben sind, verwendeten Reetz et al. in Lit. [28] überwiegend Rh:Ligand-Verhältnisse von 1:1, obwohl mit 1:2-Verhältnissen keine wesentlich anderen Enantioselektivitäten erzielt werden. Unveröffentlichte NMR-Versuche belegen, dass 1:2-Präkatalysatorkomplexe bei der In-situ-Reaktion von  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  mit den Monophosphiten gebildet werden ( $\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ). Darüber hinaus zeigen die Hydrierreaktionen starke (positive) nichtlineare Effekte, ein Hinweis darauf, dass auch im Übergangszustand zwei Monophosphite beteiligt sind (M. T. Reetz, persönliche Mitteilung).

[35] Übersicht siehe: A. Börner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 327–337.