

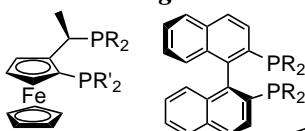
Metalle

Sc, Ti, V, Cr, Mo, Ru, Os,
Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn

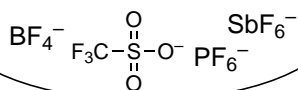
Additive

$R_4N^+X^-$, PR_3 , NR_3 ,
 $R_3P=O$, RO^-M^+

neutrale Liganden



Gegenionen



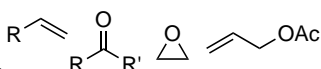
Lösungsmittel

Et_2O , THF, DMF, CH_2Cl_2 ,
Toluol, Dioxan, H_2O

Halogenidliganden



Reaktanten

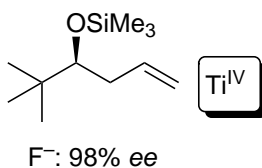
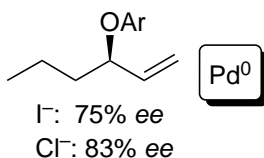
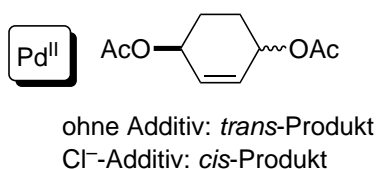
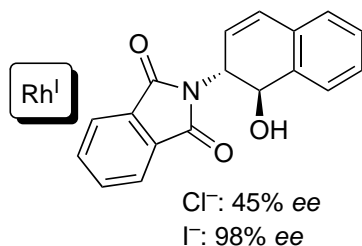
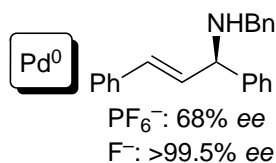


Temperatur

$-78^\circ C$, Raumtemp.,
Erhitzen

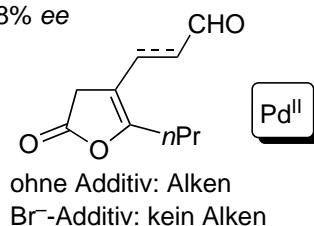
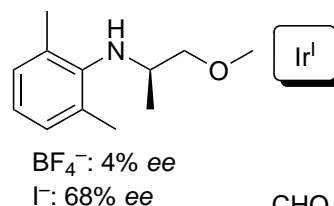
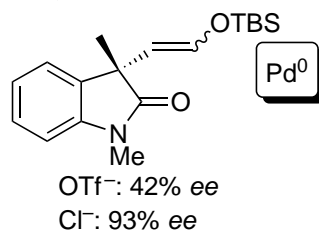
Optimierung
der Variablen

Halogenid-
effekte



Optimierung
der Variablen

Halogenid-
effekte



Halogenideffekte wurden in vielen Übergangsmetall-katalysierten Prozessen nachgewiesen und sind zu einem wichtigen Aspekt der Optimierung von Katalysatoren geworden.

Der Einfluss von Halogenidionen in der Übergangsmetallkatalyse

Keith Fagnou und Mark Lautens*

Professor Barry M. Trost und Professor David A. Evans zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet

Die Halogenidionen zählen zu den geläufigsten Liganden bei der Übergangsmetallkatalyse. Die meisten der käuflich erhältlichen Katalysatoren oder Vorstufen von Katalysatoren sind Halogen-Metall-Komplexe. In den letzten Jahren stellte sich heraus, dass man mit der Veränderung dieser Metall-Halogenid-Funktion eine sehr wertvolle Methode zur genauen Einstellung der Reaktivität des Komplexes zur Verfügung hat. Ein anderer Halogenidligand führt zwar gewöhnlich nicht zu einem Erlöschen der Reaktivität des Systems, die Änderungen sind aber hinreichend groß, dass man eine unterschiedliche Reaktivität oder

Selektivität erhält. Diese Unterschiede resultieren aus den sterischen und elektronischen Eigenschaften des Halogenidliganden, der Elektronendichte auf vorhersagbare Weise auf das Metallzentrum übertragen kann. Entgegen der üblichen Annahme, dass die Bedeutung der Halogenidliganden für die asymmetrische Katalyse im Vergleich zu der der chiralen Liganden zweitrangig sei, fand man, dass Halogenidliganden die Enantioselektivität asymmetrischer Umwandlungen erheblich beeinflussen. Den Wirkungsmechanismus kennt man nur in verhältnismäßig wenigen Fällen, doch viele faszinierende und präparativ

möglicherweise nützliche Trends sind augenfällig. Dieser Aufsatz befasst sich mit den physikalischen Eigenschaften der Halogenide und deren Einfluss auf stöchiometrische und katalytische Prozesse mit Übergangsmetallen. Dabei erweist sich die Metall-Halogenid-Einheit als eine einstellbare Funktionalität am Übergangsmetallkatalysator, mit der man neue katalytische Systeme entwickeln kann.

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Halogenide • Homogene Katalyse • Ligandeneffekte • Übergangsmetalle

1. Einleitung

Dass Zuschauer- oder Hilfsliganden bei der Substitution von Liganden an Übergangsmetallen eine wichtige Rolle spielen, weiß man schon lange. Oft ist es möglich, mit einer klugen Wahl der Hilfsliganden die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Metalls zu verändern und so den Verlauf bei zahlreichen Übergangsmetallreaktionen zu beeinflussen. Aufgrund der Stabilität der Metall-Halogenid-Bindung findet man in der Übergangsmetallkatalyse Katalysatoren mit Halogenidliganden überall. Doch obschon diese Funktionalität weit verbreitet ist, schätzt man ihren Nutzen bei der Entwicklung von Katalysatoren erst seit kurzem. Als Hilfsliganden können Halogenide eine unschätzbare Handhabe sein, um die Reaktivität und Selektivität eines Kataly-

sators für eine gegebene chemische Umwandlung genau abzustimmen.

Bei der asymmetrischen Katalyse legt man das Augenmerk in erster Linie auf die Wahl des Metalls und des chiralen Liganden, und das wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, einen chiralen Liganden auszuwählen, mit dem sich hohe Enantioselektivitäten erzielen lassen. Darum misst man Halogenidliganden in der Koordinationssphäre oft nur eine begrenzte Bedeutung bei. In den meisten Diskussionen über Halogenidliganden geht es um ihre Entfernung aus der Koordinationssphäre und ihren Ersatz durch schwächer koordinierende Anionen wie Trifluormethansulfonat (Tf⁻), Hexafluorophosphat und Hexafluoroantimonat.^[1] Untersuchungen zur Rolle von Halogeniden als Zuschauerliganden findet man weit weniger häufig. Fasst man die Ergebnisse all dieser Berichte jedoch zusammen, ergeben sich interessante Trends, die sich für die Entwicklung neuer katalytischer asymmetrischer Umwandlungen als nützlich erweisen können.

Der vorliegende Aufsatz gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil liegt das Schwergewicht auf dem Verständnis, wie die physikalischen Eigenschaften der Halogenide das Ver-

[*] Prof. M. Lautens, K. Fagnou
Davenport Research Laboratories
Department of Chemistry
University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, M5S 3H6 (Kanada)
Fax: (+1) 416-978-6083
E-mail: mlautens@alchemy.chem.utoronto.ca

halten des Metallkomplexes insgesamt beeinflussen. Der zweite Teil behandelt stöchiometrische Umwandlungen mit Übergangsmetall-Halogenid-Komplexen, bei denen man einen Einfluss des Halogenids auf die Reaktivität des Systems gefunden hat. Indem man erkennt, wie Halogenidliganden stöchiometrische Umwandlungen beeinflussen können, kann man zu einem besseren Verständnis gelangen, welche Auswirkungen Halogenide auf katalytische Umwandlungen haben. Im dritten Teil werden katalytische Prozesse mit Halogenideffekten aufgeführt. Der Schwerpunkt liegt hier auf experimentellen Beweisen für Halogenideffekte, dabei werden zuerst ausgewählte Beispiele asymmetrischer katalytischer Umwandlungen vorgestellt. Verstehen zu lernen, welchen Einfluss die Hilfsliganden auf die Enantioselektivität haben, kann zu einer herausfordernden Aufgabe werden, da es bei vielen katalytischen Prozessen oft sehr schwierig ist, den enantiodiskriminierenden Reaktionsschritt zu bestimmen. Trotz dieser Beschränkung wurden mehrere Reaktionen beschrieben, bei denen das Halogenid eine drastische Auswirkung auf die Enantioselektivität hat. Aber auch bei achiralen katalysierten Umwandlungen konnten Halogenideffekte festgestellt werden. Da die Mechanismen einiger achiraler Prozesse bekannt sind, kann man daraus oft ableiten, wie der Halogenidligand die chemische Umwandlung beeinflusst.

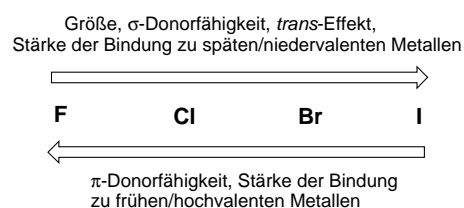
Die Chemie von Salzeffekten in der organischen und metallorganischen Chemie wurde bereits in einem ausgezeichneten Übersichtsartikel dargestellt, der als Ausgangspunkt für den hier behandelten Stoff dienen kann.^[2] Der vorliegende Beitrag konzentriert sich vorwiegend auf Arbeiten, die seit 1992 erschienen sind und sich damit beschäftigen,

wie sich die Veränderung des Halogenidliganden auf den Übergangsmetallkomplex auswirkt. Wie sich eine Änderung der Art der „nichtkoordinierenden“ Liganden auf kationische Komplexe auswirkt, wird hier nicht behandelt.^[3]

2. Zum Verständnis der Halogenideffekte

2.1. Eigenschaften der Halogenidliganden

Die wichtigsten Eigenschaften der Halogenidliganden sind: 1) sterische Eigenschaften, 2) elektronische Eigenschaften (σ - und π -Bindung), 3) Polarisierbarkeit, 4) Nucleophilie und 5) der *trans*-Effekt. Die jeweiligen Trends in der Reihe der Halogenidliganden sind in Schema 1 dargestellt.



Schema 1. Trends in den Eigenschaften der Halogenidliganden.

2.2. Sterische Eigenschaften der Halogenide

Die unterschiedliche Größe der verschiedenen Halogenidliganden kann in Reaktionen, in denen das Metallzentrum in hoher Koordinationszahl vorliegt oder bei denen das

Mark Lautens, geboren 1959 in Hamilton in der kanadischen Provinz Ontario, erhielt 1981 seinen B.Sc.-Titel (mit Auszeichnung) an der University of Guelph und promovierte 1985 an der University of Wisconsin-Madison mit einer unter Anleitung von Prof. Barry M. Trost angefertigten Arbeit über Allyl-Alkylierungen mit Molybdänkatalysatoren und Palladium(II)-Enin-Cyclisierungen. Nach einem Postdoc-Aufenthalt (1985–1987) als NSERC-Stipendiat bei Prof. David A. Evans an der Harvard University ging er an die University of Toronto, wo er nun den AstraZeneca-Lehrstuhl für Organische Synthese innehat. Er war Gastprofessor in Paris VI, Marburg, Genf, Barcelona und am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Zu seinen Auszeichnungen zählen ein Alfred P. Sloan Fellowship, ein Eli Lilly Granteeship, die Rutherford Memorial Medal der Royal Society of Canada und ein E. W. R. Steacie Fellowship vom NSERC. Seit kurzem ist er Fellow der Royal Society of Canada (FRSC). Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Entwicklung neuer Reaktionen unter Einsatz von Metallkatalysatoren und asymmetrische Synthesen. Seit seiner Zeit in Toronto hat er zusammen mit seinen Mitarbeitern 120 Arbeiten veröffentlicht.

Keith Fagnou, geboren 1971 in Saskatoon in der kanadischen Provinz Saskatchewan, erwarb 1995 seinen B.Ed.-Titel (mit Auszeichnung) an der University of Saskatchewan, und nach einem Jahr als Lehrer studierte er an der University of Toronto weiter. 1998 schloss er sich der Arbeitsgruppe von Prof. Lautens an und beschäftigte sich mit der Übergangsmetallkatalyse. Er erhielt im Jahre 2000 seinen M.Sc.-Titel und arbeitet zurzeit an seiner Dissertation zum gleichen Thema.



M. Lautens



K. Fagnou

Halogenid *cis*-ständig zum Ort der Reaktion ist, eine entscheidende Rolle spielen. Wenn z. B. der sterische Anspruch eines Liganden zunimmt, können oxidative Additionsprozesse verlangsamt werden, während eine reduktive Eliminierung aufgrund der Verringerung sterischer Wechselwirkungen begünstigt werden kann. Der sterische Anspruch der Halogenidliganden nimmt im Periodensystem von oben nach unten zu, und zwar bezüglich der Ionenradien, der Kovalenzradien^[4] und des Konuswinkels^[5] (Tabelle 1).

Tabelle 1. Sterische Eigenschaften der Halogenide.

	F	Cl	Br	I
Ionenradius [Å]	1.36	1.81	1.95	2.16
Kovalenzradius [Å]	0.709	0.994	1.142	1.333
Konuswinkel [°]	92	102	105	107

2.3. Elektronische Eigenschaften: σ - und π -Bindung

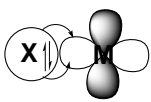

Es ist schwierig, die Art der Wechselwirkung zwischen einem Halogenidliganden und einem Übergangsmetallzentrum vorherzusagen, da diese Wechselwirkungen nicht nur von der Art des Halogenidliganden abhängen, sondern auch von mehreren Eigenschaften des Übergangsmetallkomplexes wie:

1. vom Übergangsmetall und seinem Oxidationszustand (Zahl der d-Elektronen),
2. von der Koordinationszahl und der -geometrie,
3. von den anderen Liganden in der Koordinationssphäre.

Diese Faktoren beeinflussen sich gegenseitig: Ändert man einen, kann sich das auf die anderen auswirken. Man muss sie deshalb als Ganzes betrachten, wenn man die Art der Wechselwirkungen eines Halogenidliganden betrachtet.

2.3.1. Die Natur des Halogenidliganden

Die Elektronegativität der Halogene nimmt im Periodensystem von unten nach oben zu, und Fluor ist das elektronegativste Element. Daher und wegen der Verfügbarkeit ihrer s-Elektronen nimmt die Fähigkeit zur Bildung von σ -Bindungen in der Gruppe von oben nach unten zu (Schema 2). Liegen keine anderen Wechselwirkungen zwischen dem

	Elektronegativität		
F	3.98		
Cl	3.16		
Br	2.96		
I	2.66		
		σ -Donorstärke: F < Cl < Br < I	π -Donorstärke: F > Cl > Br > I

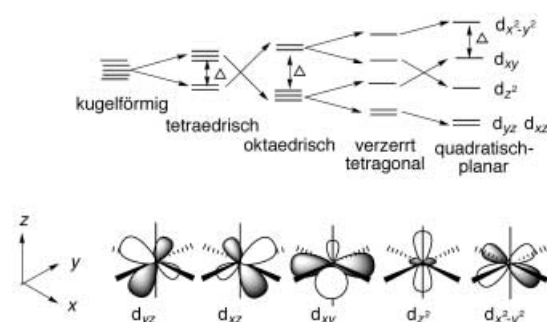
Schema 2. Elektronische Eigenschaften der Halogenidliganden.

Halogen und dem Metall vor, sollte Iod die stärksten Bindungen bilden und am stärksten Elektronendichte über diese σ -Wechselwirkungen auf das Metall übertragen. Dies ist jedoch selten der Fall, da sich gewöhnlich π -Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren des Halogens und den d-Orbitalen des Metalls bilden.^[6] Dann ist der Gang für die Elektronendichteververschiebung entgegengesetzt zu dem,

den man sonst aufgrund der Elektronegativität vorhersagen würde, da Fluor der stärkste π -Donor ist.^[7]

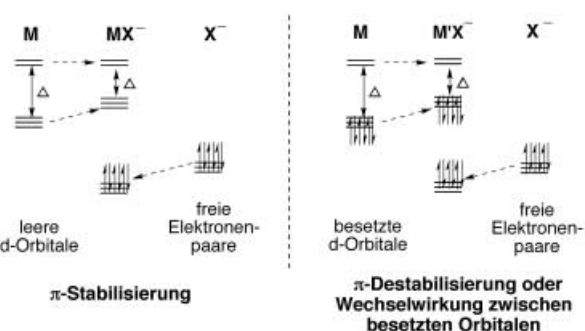
2.3.2. Einfluss des Übergangsmetallkomplexes auf die Bildung von π -Bindungen

Damit π -Wechselwirkungen zum Übergangsmetall möglich werden, muss am Metall ein Orbital geeigneter Symmetrie vorhanden sein, das mit den freien Elektronenpaaren des Halogens wechselwirkt. Entartung und relative Energien der d-Orbitale hängen von der Koordinationsgeometrie ab und lassen sich nach der Ligandenfeldtheorie vorhersagen (Schema 3).



Schema 3. Ligandenfeldaufspaltung üblicher Koordinationsgeometrien.

Wie die Bildung von π -Bindungen die Reaktivität eines Komplexes beeinflusst, lässt sich daran feststellen, ob der π -Donoreffekt zur Stabilisierung oder zur Destabilisierung führt. Hierzu muss man die Zahl der d-Elektronen des Metalls betrachten. Ein leeres d-Orbital geeigneter Geometrie kann insgesamt zu einer Stabilisierung führen. Ist das d-Orbital voll besetzt, resultiert insgesamt eine Destabilisierung, die man als Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen („filled-filled“ interaction) bezeichnet (Schema 4).^[6] Da die Zahl der d-Elektronen von d^0 zu d_{ls}^8 (LS = low spin) zunimmt, wirkt der π -Donoreffekt mehr und mehr destabilisierend.

Schema 4. π -Stabilisierung und -Destabilisierung durch Wechselwirkung von Molekülorbitalen für eine oktaedrische Koordinationsgeometrie.

Man mag zwar erwarten, dass in quadratisch-planaren 16-Elektronen- d^8 -Komplexen ein beträchtlicher π -Bindungsanteil vorliegt, um auf diese Weise die geringe Elektronenzahl zu stabilisieren, doch ist dies nicht der Fall, denn das einzige

leere d-Orbital, $d_{x^2-y^2}$, weist keine geeignete Symmetrie auf, um mit den Orbitalen der freien Elektronenpaare des Halogenidliganden zu überlappen. Die einzigen Orbitale geeigneter Symmetrie, d_{yz} , d_{xz} und d_{xy} , sind besetzt. Jegliche Wechselwirkung zwischen diesen Orbitalen und den Orbitalen der freien Elektronenpaare des Halogenids sind destabilisierender Natur.

Ist ein acider π -Ligand an einen quadratisch-planaren 16-Elektronen- d^8 -Komplex koordiniert, dann kann allerdings ein gewisser π -Donoreffekt auftreten. Denn stark acide π -Liganden wie die Carbonyl- und die Nitrosylgruppe können den Einfluss der Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen durch einen „Push-pull“-Mechanismus vermindern. So kann der CO-Ligand Elektronendichte in sein antibindendes π^* -Orbital aufnehmen, was die Elektronendichte der besetzten d-Orbitale im Metall verringert („pull“) und damit das Ausmaß der Destabilisierung durch Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen herabsetzt, die vom π -Donoreffekt eines Halogenidliganden („push“) herrührt. Bei quadratisch-planaren d^8 -Komplexen führt dieser Push-pull-Mechanismus zu einer Verringerung der Elektronendichte in den besetzten d_{yz} , d_{xz} - und d_{xy} -Orbitalen und ermöglicht einen π -Donoreffekt, wenn acide π -Liganden vorliegen. Auf diese Weise erklärt sich beispielsweise, warum die Halogenidliganden in Vaska-Komplexen $[\text{Ir}(\text{PR}_3)_3(\text{CO})\text{X}]$ einen π -Donoreffekt ausüben.

Wird bei einer Reaktion ein 14- oder 16-Elektronen-Zwischenprodukt gebildet, ist es wichtig, die Koordinationsgeometrie und das Auftreten von π -Effekten zu bedenken.^[6] Wegen seiner Donorfähigkeit kann ein Halogenidligand koordinativ ungesättigte Komplexe stabilisieren, sodass eine niedrigere Elektronenzahl diesen Reaktionsschritt begünstigt. Das Umgekehrte ist ebenfalls wahr. Die Addition eines sechsten Liganden an einen 16-Elektronen- d^6 -Komplex zu einem oktaedrischen Produkt mit 18 Elektronen ist in Gegenwart von starken π -Donorliganden wegen der ungünstigen Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen benachteiligt. Diese Konzepte sind in Abschnitt 3.2 dargestellt.

2.4. Hart/weich-Wechselwirkungen und Polarisierbarkeit

Als Faustregel kann man sagen, dass eine *harte* Spezies bevorzugt *harte* Verbindungen und eine *weiche* andere *weiche* Verbindungen bindet. Was die Halogenide betrifft, so geht man davon aus, dass ihre relative Polarisierbarkeit oder Weichheit innerhalb der Gruppe von oben nach unten zunimmt.^[8] Der Hart/weich-Charakter der Übergangsmetalle folgt den erwarteten Trends. Die Weichheit eines Übergangsmetalls nimmt mit abnehmender Oxidationszahl zu, ebenso in einer Gruppe von oben nach unten und in der Periode von links nach rechts. In dem Maße, in dem die Weichheit des Übergangsmetalls zunimmt, sollte es auch zunehmend besser die schwereren Halogenide binden. Hingegen binden *harte* Metalle in hohen Oxidationsstufen bevorzugt Liganden mit einer besseren Fähigkeit, Elektronendichte auf das Metall zu übertragen, besonders gut also Fluorid. Experimentelle Belege stützen diese Vorhersagen.^[9–11]

Hinweise auf die Bedeutung dieser Hart/weich-Wechselwirkungen lassen sich in den Bildungskonstanten für verschiedene M-X^{n+} -Verbindungen finden. Wie Tabelle 2 zeigt, sind H^+ und Zn^{2+} hart und binden bevorzugt Fluorid. Cu^{II} ist ein Grenzfall mit geringen Unterschieden für die Halogenide,

Tabelle 2. Bildungskonstanten^[a] harter und weicher Säuren und Basen.

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
H^+	3	– 7	– 9	– 9.5
Zn^{2+}	0.7	– 0.2	– 0.6	– 1.3
Cu^{2+}	1.2	0.05	– 0.03	–
Hg^{2+}	1.03	6.74	8.94	12.87

[a] Die Werte sind die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $[\text{M}_{(\text{aq})}]^{n+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{MX}_{(\text{aq})}]^{(n-1)+}$.

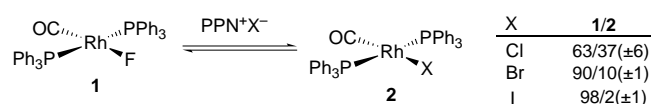
während man Hg^{II} als weich ansehen sollte, da es Iodid am stärksten bindet.^[12] Weitere experimentelle Belege für diese Art von Wechselwirkungen finden sich in den Werten der Geschwindigkeitskonstanten für die Substitution durch Wasser für die Komplexe $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$, Cr^{III} , Ru^{III} , Rh^{III} und Ir^{III} ; Tabelle 3).^[13] Bei den härteren Metallen Co^{III} und Cr^{III} wird Iodid am leichtesten ersetzt. Für Rh^{III} und Ir^{III} kehrt sich diese Reihenfolge um, sodass sich nun die leichteren Halogenide leichter ersetzen lassen. Ru^{III} liegt dazwischen ohne ersichtlichen Trend. Geht man im Periodensystem von oben nach unten oder in einer Reihe von links nach rechts, so nimmt bei konstanter Oxidationszahl der weiche Charakter des Metalls zu.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten k_{aq} [10^7 s^{-1}] (25°C) der Substitution durch Wasser für die Komplexe $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ unter Verdrängung von X^- .

	Co^{III}	Cr^{III}	Ru^{III}	Rh^{III}	Ir^{III}
I	83	10000	2.5	0.062	0.0019
Br	39	950	9.8	0.34	0.011
Cl	18	95	7.1	0.48	0.011
F	0.86	2.5	–	–	–

Die anderen Liganden in der Koordinationssphäre können ebenfalls den Hart/weich-Charakter des Metalls beeinflussen. So wird in $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ von den Halogeniden X das Fluoridion am leichtesten ausgetauscht, was darauf hindeutet, dass sich das Metall als weiche Base verhält, ganz im Unterschied zu den oben für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ angeführten Befunden.^[11] Dies deutet darauf hin, dass die CN-Liganden dem Co-Zentrum einen weicheren Charakter verleihen können als die harten NH_3 -Liganden.

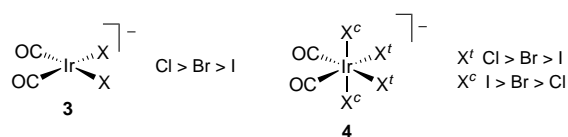
Weitere Hinweise, dass auch andere Liganden der Koordinationssphäre den Hart/weich-Charakter des Metalls beeinflussen können, wurden bei Metallcarbonylverbindungen erhalten. So zeigten Forster und Hoffman, dass Fluorid unter aprotischen Bedingungen am stärksten an $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ bindet.^[14] In einer anschaulichen Folge von Experimenten wurde der Rhodium-Fluorid-Komplex **1** mit einem Äquivalent Bis(triphenylphosphanyl)stickstoffhalogenid (PPNX) versetzt und das Verhältnis der Rhodiumhalogenide **1** und **2** im Gleichgewicht bestimmt (Schema 5). Fluorid wird hier am stärksten und Iodid am schwächsten gebunden – ganz im Gegensatz zu dem, was man gemäß der Hart/weich-Argu-



Schema 5. Einfluss der Push-pull-Wechselwirkungen auf den Hart/weich-Charakter eines Übergangsmetallkomplexes.

mentation erwarten würde. Dies lässt sich verstehen, wenn man sich klar macht, dass Push-pull-Wechselwirkungen zwischen dem Halogenid und dem *trans*-CO-Liganden auftreten. Da diese Wechselwirkungen mit den leichteren Halogeniden am größten sind, wird F am festesten gebunden.

Ein weiteres Beispiel für Liganden, die den Hart/weich-Charakter des Metalls beeinflussen, findet sich bei den Halogencarbonyliridat-Komplexen **3** und **4** (Schema 6).^[14a] Auch hier lässt sich der Einfluss der *trans*-Carbonylliganden



Schema 6. Unterschiedliche Effekte der Push-pull-Wechselwirkung an *cis*- und *trans*-Koordinationsstellen.

in **3** feststellen, an das bevorzugt Cl gebunden ist. Besonders deutlich wird dies an **4**, da hier die *cis*-Anordnung der Carbonylliganden zu Koordinationsstellen führt, die sich in ihrem Hart/weich-Charakter erheblich unterscheiden. Wie bei den Komplexen **1–3** führen auch die CO-Liganden in **4** zu „härteren“ *trans*-Koordinationsstellen X'. Da der Push-pull-Effekt ausgesprochen gerichtet ist, behalten die zu den CO-Liganden *cis*-ständigen Positionen X^c ihren weichen Charakter. Darum wird an den X^c-Positionen, die *trans* zu den CO-Liganden stehen und an denen der Push-pull-Effekt am größten ist, bevorzugt Chlorid gebunden, an den X^c-Stellen, an denen der elektronische Effekt der CO-Liganden geringer ist, dagegen bevorzugt Iodid.

2.5. Nucleophilie-Parameter und der *trans*-Effekt

Um die relative Nucleophilie verschiedener Liganden miteinander zu vergleichen, führte man eine Nucleophilie-Skala^[15] auf der Basis von Pt^{II}^[16] ein. In Übereinstimmung mit der *weichen* Natur von Pt^{II} kommt Iodid der größte Wert für die Nucleophilie zu. Weitere quantitative Ergebnisse erhielt man nur noch für Au^{III}^[17] (die den relativen Werten für Pt ähneln). Bei anderen quadratisch-planaren Komplexen mit weichen Übergangsmetallen kann man einen ähnlichen Trend erwarten.

Der *trans*-Effekt^[18] ist eine weitere wichtige Ligandeigenschaft mit einem deutlichen Trend innerhalb der Gruppe der Halogenide. Der *trans*-Effekt ist definiert als „der Effekt einer koordinierten Gruppe auf die Geschwindigkeit der Substitution von Liganden, die *trans* zu ihr stehen.“^[19] Für die Halogenide wurde mit Pt^{II} der relative *trans*-Effekt quantitativ bestimmt, er war für Iodid am größten. Dieser Trend bei den Halogeniden hängt mit ihrer σ-Donorfähigkeit zusam-

men, da starke σ-Donorliganden ihre Bindung zum Metall auf Kosten der Bindung von Liganden verstärken, die *trans* zu ihnen stehen. Rechnungen zur Überlappung zwischen dem σ-Donororbital der verschiedenen Halogenidliganden und den 6p_σ-Orbitalen von Pt ergaben, dass die Überlappung von Cl nach I zunimmt.^[20]

3. Halogenidliganden und stöchiometrische Reaktionen

3.1. Zusammenhang zwischen dem Elektronendonoreffekt und der Leichtigkeit zur Oxidation des Metalls

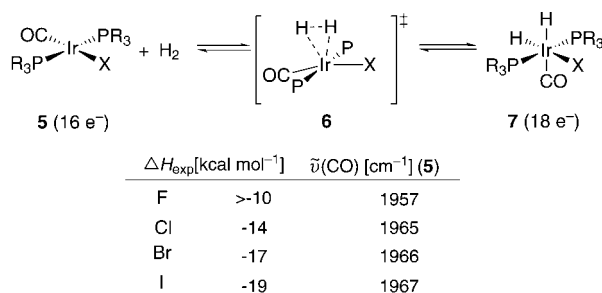
Eine Zunahme der Elektronendichte am Metall erleichtert Oxidationsprozesse.^[21] Betrachtet man den Einfluss von Halogenidliganden auf Oxidationsvorgänge, so stellt man fest, dass dabei der Beitrag als π-Donor überwiegt. So ergaben elektrochemische Untersuchungen an [Cp₂MX₂] (M = Nb, Ta; Cp = C₅H₅)^[22] und [Cp₂WX(R)]^[23] dass die Komplexe in der Reihe I < Br < Cl zunehmend leichter oxidiert werden können. In einer weiteren Untersuchung^[24] fand man, dass die reversible Oxidation von [Cp*Fe(dppe)X] (Cp* = C₅Me₅; dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan) zum Mono- und Dikation am leichtesten abläuft mit dem elektronegativsten Halogenid F, das jedoch unter den Halogeniden der beste π-Donor ist, und immer schwieriger wird, wenn man in der Gruppe im Periodensystem nach unten geht. Es wurde auch festgestellt, dass als Folge der Ein- und Zwei-Elektronen-Oxidation die Fe-X-Bindungen geschwächt werden, wobei der Effekt bei der Fe-F-Bindung am geringsten ist – was wiederum auf die ausgeprägte π-Elektronenübertragung vom Halogenid auf das Metallzentrum hindeutet, die mit der Entfernung von Elektronen noch verstärkt wird.

3.2. Addition/Eliminierung von Wasserstoff

Der Einfluss der Halogenidliganden auf die Reaktivität von *trans*-[Ir(PR₃)₂(CO)X], [IrXH₂(PR₃)₂] und *trans*-[M(PMe₃)₄X₂] (M = Mo, W) bei der Addition von Wasserstoff verdeutlicht sehr gut die in den obigen Abschnitten beschriebenen Konzepte. Zur Erklärung der festgestellten Trends muss man den π-Donoreffekt, den das Halogenid auf das Metall ausübt, und ebenso den Push-pull-Effekt sowie die Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen in Betracht ziehen. Die Trends machen auch deutlich, dass der Wechsel des Halogenidliganden drastische Einflüsse auf die Reaktivität haben kann und dass diese bei einer gegebenen Reaktion für verschiedene Übergangsmetallsysteme nicht gleich sein müssen.

Für die oxidative Addition von Wasserstoff an *trans*-[Ir(PR₃)₂(CO)X] (Vaska-Komplexe) wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Halogenidligand genau untersucht. Experimentellen Ergebnissen^[25] und Rechnungen^[26] zufolge ist die Addition von H₂ mit X = I am stärksten exotherm.^[27] Während eine oxidative Addition durch solche Liganden bevorzugt sein sollte, die die Elektronendichte am

Metall erhöhen,^[28] scheint der vorliegende Trend dieser Erwartung zu widersprechen, denn Fluorid, der stärkste π -Donor, führt zur energetisch ungünstigsten Reaktion. Um zu bestätigen, dass der Gang der π -Donorstärke unter den Halogeniden dem angenommenen Trend folgt, wurde die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungsbänder von **5** herangezogen. Diese Werte deuten darauf hin, dass die Elektronendichte am Metall tatsächlich entsprechend der vorausgesagten Fähigkeit der Halogenide, als π -Donor zu fungieren, in der Reihe $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ zunimmt, also genau *entgegengesetzt* zu dem bei der Reaktivität beobachteten Trend (Schema 7).^[29, 30] Diese Diskrepanz lässt sich am besten dadurch erklären, dass die Änderungen in der Koordinationsgeometrie sich auf die π -Donoreigenschaften auswirken.



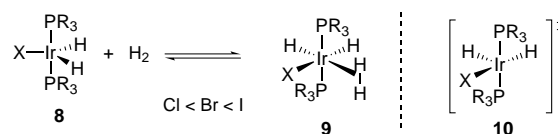
Schema 7. Halogenideffekte bei der Addition von Wasserstoff an Vaska-Komplexe.

Goldman und Krogh-Jespersen konnten zeigen, dass π -Wechselwirkungen zwischen Ir und X die Thermodynamik der H_2 -Addition zumindest auf dreierlei Weise maßgeblich bestimmen. Erstens kann der π -Donoreffekt des aciden CO- π -Liganden im quadratisch-planaren Komplex den quadratisch-planaren 16-Elektronen- d^8 -Komplex **5** stabilisieren. Somit ist **5** mit $\text{X} = \text{F}$ am stabilsten. Zweitens destabilisiert der π -Donoreffekt das 18-Elektronen- d^6 - H_2 -Additionsprodukt **7** durch Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen. Der Komplex **7** wird darum für $\text{X} = \text{F}$ am wenigsten stabil sein.

Drittens fand man, dass der π -Donoreffekt die Energie des Übergangszustands **6** beeinflusst. In der Ausgangsverbindung **5** kommt es zur π -Bindung als Folge des Push-pull-Effekts zwischen dem Carbonyl- und dem dazu *trans*-ständigen Halogenidliganden. Dieser Effekt ist stark gerichtet und am größten, wenn die Liganden zueinander *trans*-ständig sind. Auf dem Weg zum Übergangszustand muss sich die X-Ir-CO-Gruppierung verbiegen, was die Stabilisierung durch den Push-pull-Effekt verringert. Erschwerend kommt hinzu, dass der π -Donoreffekt zunimmt und für $\text{X} = \text{F}$ ein Maximum erreicht. Weiterhin sollte die Reaktivität abnehmen, da der HOMO-LUMO-Abstand infolge des π -Donoreffektes zunimmt.^[31] Da Fluorid der beste π -Donor ist, wird das Zusammenspiel dieser π -Effekte die H_2 -Addition an den Fluorkomplex zur ungünstigsten Reaktion in der Reihe der Halogenide werden lassen.

In einem zweiten Beispiel variiert die Geschwindigkeit der Addition von H_2 an $[\text{IrXH}_2(\text{PR}_3)_2]$ **8** mit dem Liganden X, im Falle

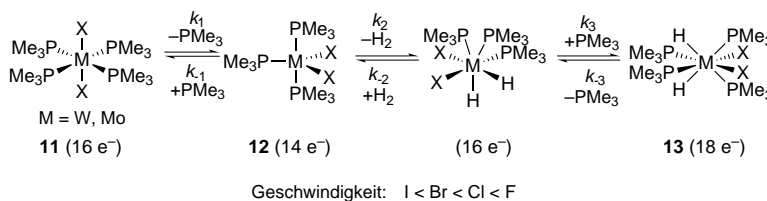
von $\text{X} = \text{I}$ ist sie am höchsten (Schema 8).^[32] Zu dieser Reaktion wurden auch Rechnungen durchgeführt.^[33] Um Platz für eine H_2 -Bindung zu schaffen, wurde die Verzerrung des trigonal-bipyramidalen Ir-Komplexes **8** zu einem T_{H} -förmigen (d.h. quadratisch-pyramidalen und ein H-Atom an der Pyramidenspitze aufweisenden) Übergangszustand **10** vorgeschlagen.^[34] Während in **8** die π -Elektronenverschie-



Schema 8. Halogenideffekte bei der Addition von Wasserstoff an $[\text{IrXH}_2(\text{PR}_3)_2]$ und der T_{H} -förmige Übergangszustand **10**.

bung vom Halogenid zum Metallzentrum möglich ist, ist diese Wechselwirkung im T-förmigen Übergangszustand entweder teilweise oder ganz unterbunden.^[35] Je mehr der π -Donoreffekt zum Tragen kommt, umso schwieriger wird es energetisch gesehen, den Übergangszustand zu erreichen, d.h., für Cl und F wird es am schwierigsten. Außerdem bringt die Verzerrung zum T-förmigen Übergangszustand das Hydrid und das Halogenid in *trans*-Stellung zueinander. Da das Hydrid ein starker σ -Donor ist, so ist der Fall, dass sich das Halogenid in *trans*-Stellung hierzu befindet, beim Iodid günstiger als beim Chlorid, da das Iodidion polarisierbarer ist und sich darum besser an die Erfordernisse eines *trans*-ständigen Hydrids anpassen kann. Die Stabilität des Produktkomplexes **9** wird ebenfalls von der Art des Halogenidliganden beeinflusst. Da es sich um einen sechsfach koordinierten 18-Elektronen- d^6 -Komplex handelt, führt ein jeglicher π -Donoreffekt des Halogenidliganden zu destabilisierenden Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen. Mit den stärksten π -Donoren, Cl und F, ist die Bildung von **9** am ungünstigsten.

Friesner und Parkin et al. beschrieben die starke Abhängigkeit der Energetik der H_2 -Addition an **11** vom Halogenid, wobei die Reaktion mit $\text{X} = \text{F}$ am exothermsten ist (Schema 9).^[36] Dieser Trend unterscheidet sich von den Befunden für Vaska-Komplexe, bei denen der Fluoridkomplex die energetisch ungünstigste Reaktion eingeht. Zur Erklärung dieses Unterschiedes muss man sowohl die sterischen als auch die elektronischen Eigenschaften der Halogenidliganden betrachten. Da Fluorid das kleinste der Halogenide ist, sollten mit ihm die sterischen Wechselwirkungen im dicht gepackten achtfach koordinierten Produktkomplex **13** am geringsten sein. In elektronischer Hinsicht destabilisieren

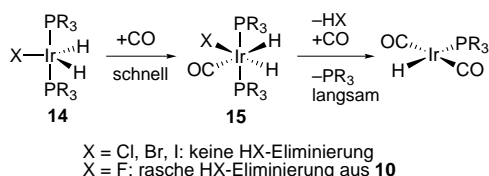


Schema 9. Halogenideffekte bei der Addition von Wasserstoff an *trans*- $[\text{M}(\text{PMe}_3)_4\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Fluoridliganden den Ausgangskomplex **11** aufgrund von Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen und begünstigen so die Abspaltung eines Phosphanliganden. Diese Destabilisierung ist mit den schwereren Halogeniden weniger ausgeprägt. Fluorid sollte aufgrund seiner π -Donorwirkung auch das instabile 14-Elektronen-Zwischenprodukt **12** am besten stabilisieren.

3.3. HX-Eliminierung

Caulton et al. untersuchten den Einfluss der Halogenidliganden auf die Geschwindigkeit der HX-Eliminierung aus $[\text{Ir}(\text{H})_2\text{X}(\text{PtBu}_2\text{Ph})_2]$ **14**, die durch die Koordination von CO erleichtert wird. (Schema 10).^[37] Experimentelle Ergebnisse bestätigen die Vorhersage, dass infolge der Koordination des

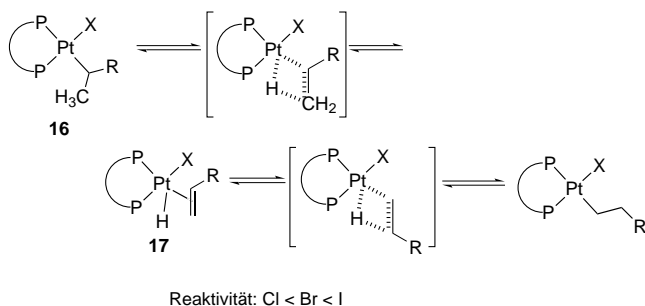


Schema 10. Halogenideffekte bei der HX-Eliminierung.

CO-Liganden die Destabilisierung, die von der Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen des X-Liganden im sechsfach koordinierten 18-Elektronen- d^6 -Komplex herrührt, die Geschwindigkeit der HX-Eliminierung beeinflussen sollte. Mit den schwächeren π -Donoren Cl, Br und I tritt keine HX-Eliminierung aus **15** ein. Dagegen findet mit Fluorid bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten eine schnelle HX-Eliminierung statt, was gut zu der im Vergleich zu den schwereren Halogeniden starken π -Donorfähigkeit von F passt.

3.4. β -Hydrid-Eliminierung

Untersuchungen zur β -Hydridwanderung in $[\text{PtL}_2(\text{X})\text{CHRCH}_3]$ **16** ergaben eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Art des Halogenids (Schema 11).^[38] Dem Mechanismus dieser Umwandlungen zufolge tritt bei der Hin- und der Rückreaktion der fünffach koordinierte Komplex **17** (nicht



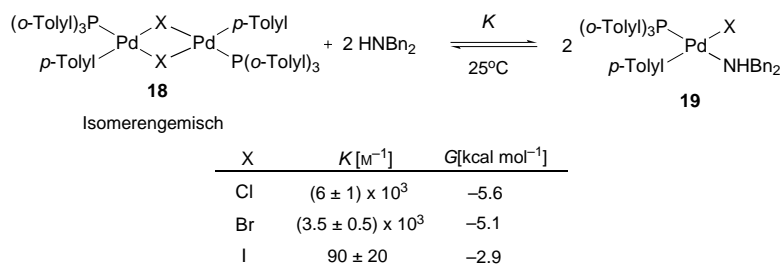
Schema 11. Halogenideffekt auf die Geschwindigkeit der β -Hydrid-Eliminierung.

definierter Geometrie) auf. Man hat vorgeschlagen, dass die Geschwindigkeit eine Funktion der Stabilität dieses Komplexes ist. Die Stabilität anderer fünffach koordinierter Palladiumkomplexe nimmt in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu.^[39] Sollte somit die Stabilität der Zwischenstufe **17** in analoger Weise beeinflusst werden, dann sollte sich für die Geschwindigkeit eine entsprechende Abhängigkeit ergeben und die Reaktion mit $\text{X} = \text{I}$ am schnellsten sein.

3.5. Bildung und Spaltung von Metall-Halogenid-Dimeren

Dimere setzt man in vielen katalytischen Prozessen als Katalysatorvorstufen ein, oder sie treten an irgendeiner Stelle des Reaktionsweges auf. Die dimeren Komplexe sind zwar kaum die aktiven Spezies, doch ihre relative Stabilität kann die Geschwindigkeit der chemischen Umwandlung dadurch beeinflussen, dass diese Komplexe als Reservoir oder Ruhezustände im Katalysezyklus dienen. Experimentellen Befunden zufolge ändert sich die Stabilität dieser Dimere mit der Art des Halogenids erheblich, und die Dimere sind am stabilsten, wenn sie über Iodidliganden verbrückt sind.

Bei der Untersuchung von Arylaminierungen fanden Widenhoefer und Buchwald, dass die Art des Halogenids die Spaltung von **18** beeinflusst.^[40] So ist bei der Reaktion zwischen dimeren Palladiumkomplexen **18** und Dibenzylamin die Bildung des Monomers am deutlichsten für $\text{X} = \text{Cl}$ bevorzugt (Schema 12). Kleinere Amine wie Dibenzylamin begünstigen die Spaltung stärker als größere wie Diisopropylamin. Außerdem war dieser Reaktivitätsunterschied für $\text{X} = \text{I}$ stärker ausgeprägt als für $\text{X} = \text{Cl}$.



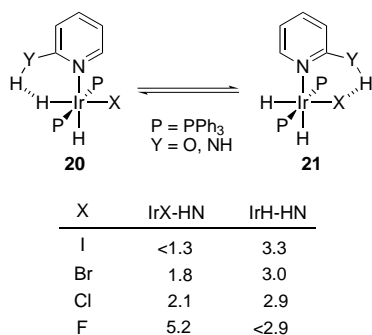
Schema 12. Halogenideffekt bei der Spaltung von Dimeren.

Widenhoefer und Buchwald erklären diese Trends auf der Grundlage der unterschiedlichen Polarisierbarkeit und Größe der Halogenide. Die Stärke der dativen $\text{Pd}-(\mu\text{-X})$ -Bindungen sollte mit dem Donorvermögen der freien Elektronenpaare des Halogenids einhergehen und darum bei $\text{X} = \text{I}$ am stärksten sein. Zur Erklärung der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Dimerspaltung von der Größe des Amins und des Halogenidliganden wird die Größe des Halogenids herangezogen. Da der Amin- und der Halogenidligand im Monomer **19** cis zueinander stehen, führt ein größeres Halogenid zu einer schwächeren Pd-N -Bindung und benachteiligt die Spaltung. Außerdem sollten große Amine die Pd-N -Bindung eher schwächen, da sterische Wechselwirkungen mit dem Halogenid einschneidender sein sollten.

Die Stabilität der Iodid-verbrückten Dimere wurde bereits an anderer Stelle beschrieben.^[41,42] Versetzt man beispielsweise PdI_2 mit $\text{P}(o\text{-Tolyl})_3$ im Überschuss, so erhält man ausschließlich das Dimer. Ausgehend von PdBBr_2 oder PdCl_2 bilden sich dagegen nur die Monomere $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-Tolyl})_3\}_2\text{X}_2]$.^[41] Chatt et al. stellten fest, dass auch bei der Umsetzung des Dimers $[\{\text{Pd}(\text{PnPr}_3)_2\text{Cl}\}_2]$ mit *p*-Toluidin das stabile aminhaltige Monomer $[\text{Pd}(\text{PnPr}_3)_2(p\text{-toluidin})\text{Cl}]$ gebildet wird, während die Reaktion des Iodid-verbrückten Dimers zu einer Gleichgewichtsmischung aus unveränderter Ausgangsverbindung und dem Monomer $[\text{Pd}(\text{PnPr}_3)_2(p\text{-toluidin})\text{I}]$ führt.^[42]

3.6. Bildung von H-Brücken und Protonierung

Man konnte zeigen, dass sich H-Brücken zwischen schwachen Säuren mit OH- und NH-Gruppen und Übergangsmetallkomplexen bilden, und zwar zum Metall selbst oder zu einem der koordinierenden Liganden.^[43] Eine quantitative Untersuchung von Eisenstein und Crabtree et al. zur Konkurrenz der H-Brückenbildung zu Halogenid- und Hydridliganden ist hier sehr aufschlussreich.^[44] Bestimmt man die relativen Anteile der beiden Isomere **20** und **21**, so lässt sich daraus der relative Wert für die Fähigkeit des Halogenidliganden ableiten, sich an der Bildung der H-Brücke zu beteiligen. Dabei fand man in der Reihe der Halogenide einen klar erkennbaren Trend mit Fluorid an der Spitze (Schema 13). Zusätzliche experimentelle Anhaltspunkte für Halogenid als H-Brückenbildner ergeben sich aus der wachsenden Zahl der Kristallstrukturen von Übergangsmetallkomplexen, in denen diese Bindungen vorkommen.^[45]

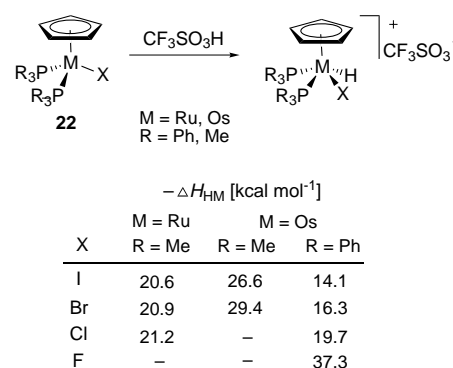


Schema 13. Fähigkeit der Halogenide zur Bildung von H-Brücken. Die Tabelle zeigt die berechneten Bindungsstärken der H-Brücken [kcal mol^{-1}].

Eisenstein und Crabtree et al. fanden auch, dass die Halogenidliganden in **20** und **21** die Fähigkeit des *trans*-ständigen Hydridliganden zur Bildung von H-Brücken beeinflussen, wobei sich im Iodidkomplex die stärkste Ir-Hydrid-H-Brücke bildet. Sie erklärten dies mit dem unterschiedlichen Einfluss des *trans*-ständigen Halogenidliganden. Ein größerer *trans*-Einfluss sollte die *trans*-Ir-H-Bindung verlängern und Elektronendichte in Richtung des Hydridliganden verschieben. Diese Zunahme der Elektronendichte sollte die Fähigkeit des Hydridliganden zur Bildung von H-Brücken erhöhen.

Iodid mit dem größten *trans*-Einfluss unter den Halogeniden vermag am besten die Stärke der H-Brücke des *trans*-ständigen Hydridliganden zu erhöhen.

Die Enthalpien für die Protonierung vieler unterschiedlicher Übergangsmetallkomplexe wurden von Angelici veröffentlicht, und auch hier fand man einen Einfluss des Halogenidliganden.^[46] Ruthenium- und Osmiumkomplexe vom Typ **22** wiesen die höchste Basizität mit $\text{X} = \text{F}$ auf (Schema 14), was man auf elektronische und sterische Ursachen zurückgeführt hat. Zum einen ist Fluorid der stärkste π -Donor und sollte darum die Elektronendichte am Metallzentrum am deutlichsten erhöhen. Zum anderen sollte Fluorid am wenigsten zu sterischen Hinderungen führen, wenn die Koordinationszahl des Metalls zunimmt und damit in der Koordinationssphäre für den einzelnen Liganden weniger Raum zur Verfügung steht.



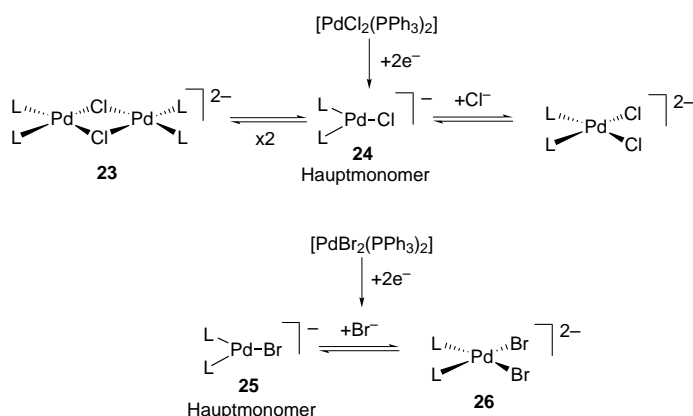
Schema 14. Einfluss des Halogenidliganden auf die Enthalpie der Protonierung.

3.7. Bildung von anionischem Palladium(0) und oxidative Insertion

Bei vielen Übergangsmetall-katalysierten Prozessen spielt Palladium(0) eine wichtige Rolle. Es ist auf vielerlei Weise zugänglich, so kann es direkt als $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (*dba* = Dibenzylidenacetone) eingesetzt oder durch Reduktion von $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ und $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ -Komplexen gebildet werden. Man konnte zeigen, dass beim Einsatz von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (unter bestimmten Bedingungen) die koordinativ ungesättigte 14-Elektronenverbindung $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ der aktive Katalysator ist, obwohl er wegen seiner endergonischen Bildung nur in sehr geringer Menge vorliegt.^[47] Amatore und Jutand konnten zeigen, dass sich statt des neutralen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ -Komplexes anionische Verbindungen bilden, wenn man Pd^0 durch In-situ-Reduktion der Pd^{II} -Komplexe erzeugt.^[49] Außerdem ergab sich, dass die Art des Halogenids die Reaktivität dieser Palladat-Zwischenprodukte beeinflusst.

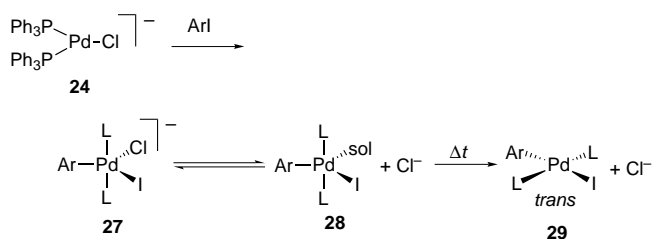
Reduziert man $[\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[48] elektrochemisch, so entstehen Mischungen aus anionischen Komplexen, deren Art vom Halogenid in der Ausgangsverbindung abhängt.^[49] Es stellt sich heraus, dass das gebundene Halogenid die $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ -Gruppierung stabilisiert, denn die reduzierte Spezies reagiert schnell zu metallischem Palladium. Reduziert man beispielsweise $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, entsteht eine Gleichgewichtsmischung aus zwei Monomeren und einem Dimer, in

der das Monomer $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^-$ **24** überwiegt. Mit $[\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ entstehen nur die Monomere **25** und **26** (Schema 15).^[49d]



Schema 15. Bildung einer anionischen Palladium(0)-Verbindung durch Reduktion von $[\text{PdX}_2\text{L}_2]$.

Die Reaktivität dieser Gleichgewichtsmischungen wurde im Hinblick auf eine oxidative Addition an Phenyljodid untersucht.^[49c] Beginnt man mit dem anionischen Pd^0 -Komplex **24**, der in situ hergestellt wird, entsteht bei der Addition von PhI der fünffach koordinierte anionische 18-Elektronen-Komplex **27**, in dem der Chlorid- und der Iodidligand weiterhin gebunden sind (Schema 16). Das Zwischenprodukt **27** setzt

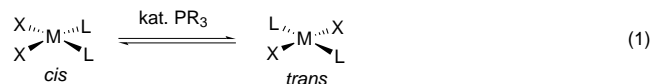


Schema 16. Oxidative Addition von PhI an $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^-$. Δt liegt in der Größenordnung von einigen Stunden.

sich dann ins Gleichgewicht mit dem neutralen Komplex **28**, in dem das Chloridion bereits durch ein Solvensmolekül ersetzt ist. Anschließend bildet sich der quadratisch-planare *trans*-Komplex **29**. Die Zugabe von Chloridionen inhibiert die Bildung von **29**. Von den drei Verbindungen mit Chlorid als Ligand, die bei der Reduktion von $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ entstehen, ist das Dimer **23** das reaktivste, doch da es unter typischen Bedingungen nur in geringer Konzentration vorliegt, ist sein Beitrag im Vergleich zu dem der vorwiegend vorliegenden Spezies **24** gering. Darüber hinaus fand man, dass $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]^-$ gegenüber der oxidativen Addition von PhI reaktiver ist als $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}]^-$. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 4.2.4 weiter diskutiert.

3.8. *cis-trans*-Isomerisierung quadratisch-planarer d^8 -Komplexe

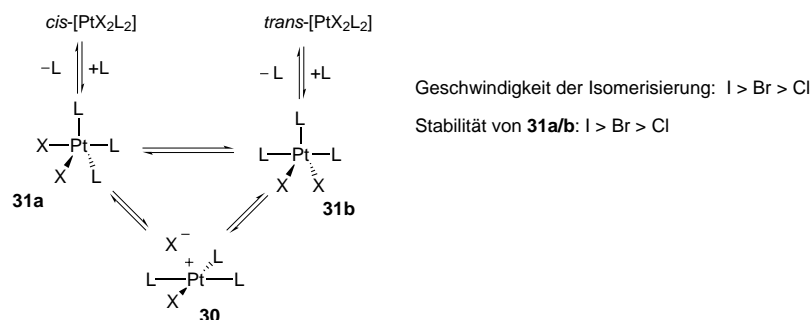
Der Mechanismus phosphankatalysierter *cis-trans*-Isomerisierungen quadratisch-planarer d^8 -Komplexe [Gl. (1); $\text{X} = \text{Halogenid}$; $\text{L} = \text{Phosphan}$; $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$, Pt^{II}] ist Gegenstand detaillierter Untersuchungen. Es zeichnet sich allerdings kein



klar erkennbarer Mechanismus ab, sondern angesichts sich widersprechender Ergebnisse und Interpretationen wurden mindestens vier Varianten vorgeschlagen,^[50] von denen wahrscheinlich jede je nach den genauen Reaktionsbedingungen in einem gewissen Maße zutrifft.^[51] Ein Merkmal des assoziativen Mechanismus ist das Auftreten der fünffach koordinierten Spezies $[\text{ML}_3\text{X}_2]$ als Übergangszustand oder Zwischenprodukt. Man fand, dass die Art des Liganden X die Geschwindigkeit und wahrscheinlich auch den Mechanismus dieser Isomerisierungen beeinflusst.

Die meisten Diskussionen zum Mechanismus konzentrieren sich auf den stufenweisen Ligandenaustausch^[50a-c] und die Pseudorotation^[50f-i] (Schema 17). Es wurde vorgeschlagen, dass es von der Koordinationsfähigkeit des Liganden X , der Basizität des Liganden L und der Polarität des Lösungsmittels abhängt, welcher Reaktionsweg vorwiegend eingeschlagen wird.^[50j] So stellte man fest, dass die Isomerisierungsgeschwindigkeit für $\text{X} = \text{I}$ am höchsten ist. Das erklärte man mit einer Abhängigkeit von zwei Faktoren^[50i, 52]. Erstens ist der fünffach koordinierte Komplex mit $\text{X} = \text{I}$ am stärksten stabilisiert, sodass genügend Zeit für die Pseudorotation bleibt. Zum Zweiten ist I^- das nucleophilste Halogenid. Für einen stufenweisen Austauschmechanismus würde das bedeuten, dass der Austausch eines stärker gebundenen neutralen Liganden in **30** für $\text{X} = \text{I}$ am schnellsten wäre.

Es ist durchaus gerechtfertigt, die Komplexe **30** und **31a/b** als Zwischenprodukte zu betrachten, ebenso wie man analoge fünffach koordinierte Komplexe als Zwischenprodukte bei anderen palladiumkatalysierten Umwandlungen zur Erklärung herangezogen hat. Ungeachtet des genauen Mechanismus legen die experimentellen Ergebnisse nahe, dass das Halogenid wesentlich bestimmt, welcher Komplex sich am ehesten bildet. Die Kristallstrukturen einiger Verbindungen



Schema 17. Mechanismus der Phosphan/Halogenid-katalysierten *cis-trans*-Isomerisierung von $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$.

der empirischen Zusammensetzung $[MX_2L_3]$ **31a/b** mit $X = Cl$ und Br wurden röntgenographisch bestimmt.^[50i, 52, 53] In all diesen Fällen ergab sich für die Struktur dieser Komplexe eine verzerrte quadratische Pyramide mit dem Halogenid an der Spitze. Entscheidend ist, dass die Bindung zwischen Metall und dem Halogenid an der Pyramidenspitze länger ist als die Summe der Ionenradien, was in Frage stellt, ob diese Komplexe wirklich fünffach koordiniert sind oder in Wirklichkeit hier doch eine ionische Bindung vorliegt und die Komplexe besser als $[MXL_3]^+X^-$ beschrieben werden sollten. Man hat allerdings darauf hingewiesen, dass man zwar Ionenpaare herkömmlicherweise als Outer-Sphere-Komplexe beschreibt, aber diese Beschreibung nicht auf Ionenpaare von vierfach koordinierten Komplexen zutrifft, weil der koordinativ ungesättigte Charakter von d^8 -Komplexen dem Gegenion den Eintritt in die Koordinationssphäre ermöglicht.

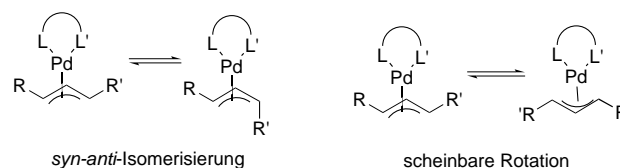
Roulet et al. beschrieben mechanistische Untersuchungen zur phosphankatalysierten *cis-trans*-Isomerisierung quadratisch-planarer $[PtX_2L_2]$ -Komplexe ($X = Cl, Br, I$; $L = PMe_3, PEt_3, PnBu_3, P(o-Tolyl)_3$).^[52] Mit $X = Cl$ oder Br ist die einzige in Lösung auftretende Verbindung mit drei Phosphanliganden der quadratisch-planare Komplex **30**. Mit $X = I$ konnte man in Lösung hingegen den fünffach koordinierten Komplex $[PtI_2(PMe_3)_3]$ nachweisen. Darüber hinaus ändert sich das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum bei Zugabe steigender Mengen an NBu_4I zu einer Lösung von $[PtI(PMe_3)_3]PF_6$ allmählich zu dem des fünffach koordinierten Komplexes $[PtI_2(PMe_3)_3]$. Während bei $-60^\circ C$ keine Verdrängung der Phosphanliganden nachgewiesen werden kann, findet man NMR-spektroskopisch einen schnellen Austausch von I^- zwischen dem vierfach und dem fünffach koordinierten Komplex.

Sowohl sterische^[54] als auch elektronische Faktoren^[55] spielen eine Rolle dabei, ob ein d^8 -Komplex vier- oder fünffach koordiniert ist. Größere Liganden begünstigen die Koordination von nur vier Liganden, um die sterischen Wechselwirkungen gering zu halten. Unter dem elektronischen Gesichtspunkt erwartet man, dass starke σ -Donor- und acide π -Liganden fünffach koordinierte Komplexe begünstigen. Im Fall der Halogenide scheinen die elektronischen Faktoren zu überwiegen, denn Iodid bildet die stabilsten fünffach koordinierten Komplexe und ist der stärkste σ -Donor. Die Halogenide sind alle π -Donoren, sodass man erwarten darf, dass eine Fünffachkoordination mit diesen Liganden ungünstig ist. Doch da das Iodidion der schwächste π -Donor ist, ist diese Destabilisierung mit $X = I$ am geringsten. Wichtig ist auch, dass die Größe der neutralen Liganden die relative Stabilität der vier- und fünffach koordinierten Komplexe beeinflusst. Mit zunehmender Größe dieser Liganden wird die vierfach koordinierte Form immer stärker bevorzugt und die fünffach koordinierte immer kurzlebiger.

3.9. Isomerisierungen von π -Allylpalladiumkomplexen

Bedeutende Fortschritte zum Verständnis des Mechanismus von π -Allylpalladium-Reaktionen konnten durch NMR-Messungen in Lösung und Kristallstrukturuntersuchungen erzielt werden. Durch den Einsatz von nichtkoordinierenden

Gegenionen ist die Isolierung kristalliner π -Allyl-Zwischenprodukte erleichtert worden. Als Ergebnis der mechanistischen Untersuchungen an π -Allylpalladiumverbindungen konnten zwei dynamische Schlüsselprozesse aufgeklärt werden: die *syn-anti*-Isomerisierung und die scheinbare Rotation (oder der *syn, syn-anti, anti*-Austausch; Schema 18).^[56]



Schema 18. Wichtige dynamische Prozesse bei π -Allylkomplexen.

Bei der Untersuchung dieser beiden Prozesse fand man einen drastischen Einfluss des Gegenions auf die Reaktionsgeschwindigkeit.^[57] So ist die *syn-anti*-Isomerisierung des Komplexes **32** (mit BF_4^- als Gegenion) bei Raumtemperatur langsam, was die Isolierung der reinen *syn*- und *anti*-Isomere erleichtert (Schema 19).^[58] Bei $60^\circ C$ findet eine langsame

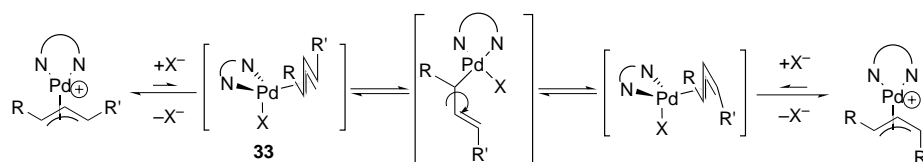
<p>32</p>	X^-	Eigenschaften
	BF_4^- Cl^- (4 Mol-%)	inert gegenüber Isomerisierung bei 298 K , langsame Isomerisierung bei 333 K vollständige Isomerisierung innerhalb von Minuten bei 298 K

Schema 19. Einfluss von Chlorid auf die *syn-anti*-Isomerisierung.

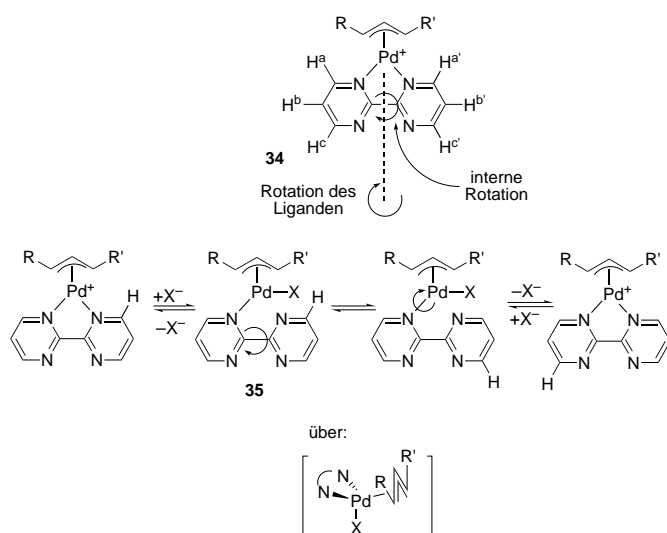
Isomerisierung statt, die nach mehreren Stunden zu einer Gleichgewichtsmischung von **32** mit einem *syn:anti*-Verhältnis von 2:1 führt. Bei Zugabe von lediglich 4 Mol-% Cl^- zum BF_4^- -Salz stellt sich bei Raumtemperatur das Gleichgewicht innerhalb von Minuten ein. Geht man von Tetrachlorethan als Lösungsmittel zu D_2O über, sinkt die Isomerisierungsgeschwindigkeit um zwei Größenordnungen. Dies führt man auf die Fähigkeit von Wasser zurück, den kationischen vierfach koordinierten π -Allylkomplex dadurch zu stabilisieren, dass die Ionen effizient solvatisiert werden und das Chloridion daran gehindert wird, in die Koordinationssphäre des Palladiums einzudringen.^[57c]

Einen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion erhielt man, als man für die Aktivierungsentropie des *syn-anti*-Protonenaustausches einen negativen Wert fand; dies deutet auf einen assoziativen Prozess hin, was im Widerspruch zu dem steht, was man für die $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Umlagerung erwartet,^[59] bei der die Entropie beim Übergang zur η^1 -Form zunimmt. Außerdem nimmt die Isomerisierungsgeschwindigkeit proportional mit der Menge an zugegebenem Chlorid zu. Diese Resultate stützen die Vorstellung des fünffach koordinierten Komplexes **33** als Zwischenprodukt (Schema 20). Dieses Zwischenprodukt könnte dann die η^1 -Form annehmen und damit wieder die quadratisch-planare Vierfachkoordination erlangen, woran sich die *syn-anti*-Isomerisierung anschließt.

Der für die scheinbare Rotation von π -Allylpalladiumverbindungen aufgestellte Mechanismus ist zu dem eben für die *syn-anti*-Isomerisierung beschriebenen analog.^[60] Schlüssige

Schema 20. Mechanismus der *syn-anti*-Isomerisierung.

Beweise für die Dissoziation von einem der N-Atome des neutralen Liganden stammen aus NMR-Messungen am Komplex **34** in Lösung (Schema 21).^[57d] Bei Raumtemperatur beobachtet man lediglich Signale für zwei aromatische Protonen



Schema 21. Mechanismus der scheinbaren Rotation.

im Verhältnis 2:1, was darauf hindeutet, dass die Protonen H^a , $H^{a'}$, H^c und $H^{c'}$ chemisch äquivalent sind. Damit H^a äquivalent zu $H^{a'}$ sein kann (und ebenso H^c zu $H^{c'}$), muss eine Pd-N-Bindung gelöst werden. Die resultierende neutrale vierfach koordinierte Spezies **35** kann dann sowohl eine interne Rotation als auch eine Ligandrotation eingehen, sodass die Protonen in Übereinstimmung mit den NMR-Befunden äquivalent sind. Wie bei der *syn-anti*-Isomerisierung ist auch dieser Austauschprozess langsam, wenn das Gegenion nicht-koordinierend ist, und schnell in Gegenwart von Chloridionen. Mit der Annahme eines fünffach koordinierten Zwischenprodukts kann man auch diese Ergebnisse gut erklären. Die gleichen Befunde macht man beim Methylaustausch im Fall von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als Ligand, die ganz analog gedeutet werden können.

4. Katalytische Prozesse: Verbesserung der Reaktivität durch Anwendung der Halogenideffekte

4.1. Halogenidliganden und asymmetrische Katalyse

4.1.1. Palladiumkatalyse

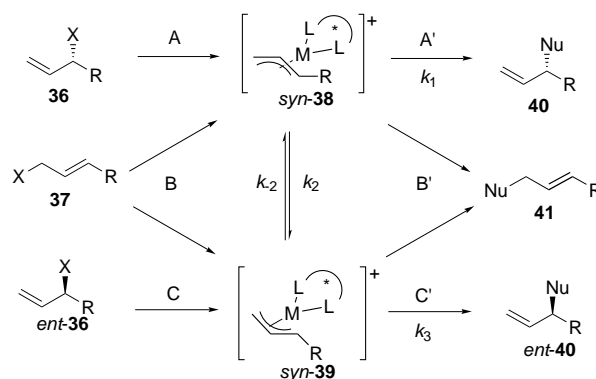
4.1.1.1. Asymmetrische Allyl-Alkylierungen

Die Bildung von Bindungen zur Allylgruppe über π -Allylpalladiumkomplexe als Zwischenprodukte ist eine prä-

parativ wichtige Umwandlung und bleibt ein Gebiet intensiver Forschung.^[61] Katalytische Reaktionen und besonders enantioselektive Varianten auf der Grundlage der bahnbrechenden Arbeiten von Tsuji und Trost^[62] stehen dabei im Mittelpunkt. Zwar können in

mehreren Übergangsmetall-katalysierten Prozessen die Ursachen der Enantioselectivität genau bestimmt werden, doch bei den Allyl-Alkylierungen ist dies weit schwieriger. In diesen Prozessen können ein oder mehrere Schritte des Reaktionsmechanismus enantiodiskriminierend sein.^[63] Die Wahl des Metalls kann über eine Änderung des Reaktionsmechanismus ebenfalls die Art des enantioselektiven Schrittes beeinflussen.^[64, 65]

Die Sache wird noch komplizierter, wenn aus Substraten unsymmetrische π -Allyl-Zwischenprodukte entstehen, da dann die Komplexe keine Symmetrieebene mehr aufweisen, wenn man C_2 -symmetrische Liganden einsetzt. Bei diesen Substraten spielt auch die Regioselectivität eine Rolle, denn die beiden endständigen C-Atome der π -Allylgruppe sind nicht äquivalent. Diese komplexe Sachlage ist in Schema 22 dargestellt. Bei der Reaktion der chiralen π -Allylvorstufen **36**



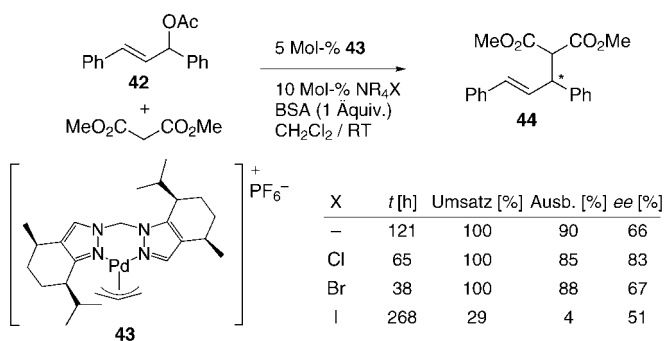
Schema 22. Faktoren, die die Regio- und Enantioselectivität allylischer Substitutionen beeinflussen. Nu = Nucleophil.

und *ent*-**36** sollte der Ersatz der Abgangsgruppe unter Inversion der Konfiguration über die Reaktionswege A und C vorwiegend *syn*-**38** bzw. *syn*-**39** liefern. Die π -Allylvorstufe **37** ist nicht chiral, sodass der Austausch auf beiden Seiten des Olefins erfolgen kann, was zu *syn*-**38** und *syn*-**39** führt. Der folgende nucleophile Angriff jeweils auf das höher substituierte Ende der π -Allylgruppe liefert unter Inversion der Konfiguration **40** und *ent*-**40** (Reaktionswege A' und C'). Beim nucleophilen Angriff am weniger substituierten Ende entsteht aus beiden Zwischenprodukten das achirale Produkt **41** (Weg B').

Lässt man einmal die Regioselectivität außer Acht, so müssen zur hoch enantioselectiven Bildung von **40** zwei Voraussetzungen erfüllt sein. Zum Ersten muss der chirale Ligand zu einem hinreichend großen Unterschied in den Geschwindigkeiten für den nucleophilen Angriff führen, sodass also $k_1 \gg k_3$ oder $k_3 \gg k_1$ gilt. Zum Zweiten muss die Geschwindigkeit für die Isomerisierung der π -Allyl-Zwi-

schenstufen, k_2 und k_{-2} , höher sein als die des nucleophilen Angriffs (Curtin-Hammett-Bedingungen).^[66, 67] Der Vorgang der gegenseitigen Umwandlung von *syn*-**38** und *syn*-**39** und die Rolle, die die Halogenide dabei spielen, wurde in Abschnitt 3.9 behandelt.

Das erste Beispiel für Halogenideffekte bei asymmetrischen Allyl-Alkylierungen wurde 1993 beschrieben.^[68] Bei der Reaktion von **42** mit Dimethylmalonat in Gegenwart des Katalysators **43** fanden Togni et al., dass durch Zugabe von Halogeniden sowohl die Geschwindigkeit als auch die Enantioselektivität beeinflusst werden (Schema 23). Ohne Halo-

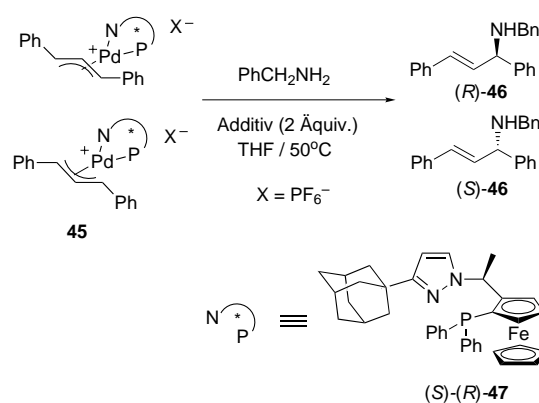


Schema 23. Halogenideffekte bei palladiumkatalysierten asymmetrischen Allyl-Alkylierungen. BSA = *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid.

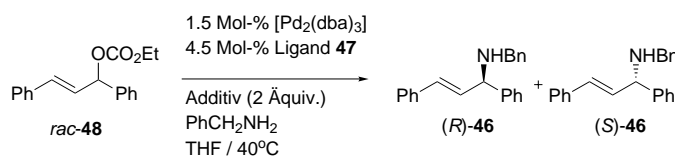
genid ist die Reaktion erst nach etwa fünf Tagen vollständig abgelaufen, und man erhält das gewünschte Produkt **44** in 90% Ausbeute und mit 66% *ee*. Bei Zugabe von 5 Mol-% Tetraethylammoniumchlorid erzielt man bessere Ergebnisse. In diesem Fall wird die Reaktionszeit auf 65 h verkürzt und der *ee*-Wert auf 83% verbessert. Bromid induziert zwar eine etwas niedrigere Enantioselektivität, führt aber zu einer schnelleren Reaktion. Iodid ist ganz schlecht, da es als Katalysatorgift wirkt und zu einer Enantioselektivität führt, die niedriger ist als ohne Zusatz eines Halogenids.

Ein weiteres Beispiel für diese Halogenideffekte fanden Togni et al. bei Untersuchungen zum Verständnis der Richtung der Induktion bei Allyl-Alkylierungen von **45**.^[69] Bildet man **45** katalytisch in situ, entsteht (*R*)-**46** mit hoher Enantioselektivität. Setzt man das PF₆[–]-Salz von **45** ein, das man als Mischung aus vorwiegend zwei Isomeren isoliert, entsteht (*R*)-**46** mit <10% *ee*. Zur Erklärung dieser Ergebnisse wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, um den Einfluss der Anionen auf das Reaktionsprodukt zu bestimmen. In der ersten Versuchsreihe wurden das Nucleophil und verschiedene Additive zum Komplex **45** (isoliert als Mischung aus hauptsächlich zwei Isomeren) gegeben (Schema 24). Ohne ein Additiv reagiert **45** zu (*R*)-**46** mit 6.7% *ee*. Mit zwei Äquivalenten Fluorid entsteht (*R*)-**46** mit 98.7% *ee*, und mit Borhydrid als Gegenion erreicht man >99.5% *ee*.

Bei der zweiten Versuchsreihe konzentrierte man sich auf den Einfluss von Salzadditiven auf die katalytische Reaktion (die bereits hohe *ee*-Wert liefert). Wiederum führte ein Zusatz von kleinen, harten Anionen zu einer Zunahme der Enantioselektivität (Schema 25). Interessanterweise nimmt beim Zusatz von schwach koordinierenden Gegenionen die Enantioselektivität im Vergleich zum Fall ohne Additiv ab.^[70]

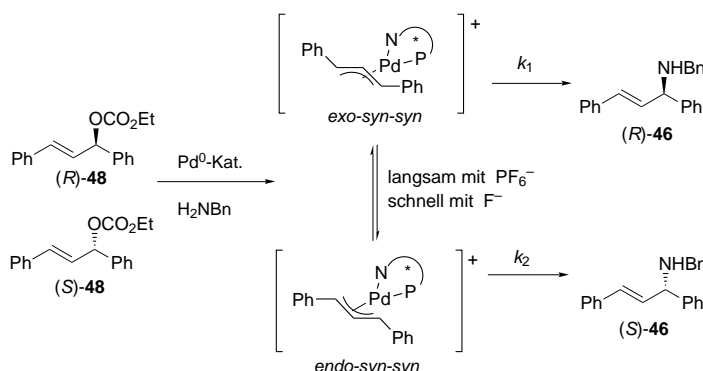


Schema 24. Einfluss der Halogenide auf die Enantioselektivität bei Verwendung stöchiometrischer Mengen an Palladium.



Schema 25. Einfluss der Halogenide auf die Enantioselektivität bei Verwendung katalytischer Mengen an Palladium.

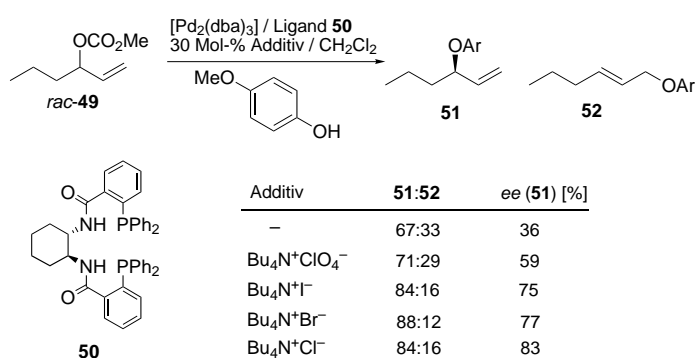
Togni argumentiert, dass sich das Gleichgewicht zwischen dem *endo-syn-syn*- und dem stabileren *exo-syn-syn*-π-Allylpalladium-Zwischenprodukt in Abwesenheit koordinierender Gegenionen langsam einstellt. Nach Zugabe solcher Ionen ist die gegenseitige Umwandlung allerdings schneller als der nucleophile Angriff, sodass sich Curtin-Hammett-Bedingungen einstellen können (Schema 26).^[71] Diese Experimente machen deutlich, dass es für eine hohe Enantioselektivität



Schema 26. Vorschlag zur Rolle des Halogenids bei der asymmetrischen allylischen Substitution.

wichtig ist, dass die Äquilibration der π -Allyl-Zwischenprodukte schneller ist als der nucleophile Angriff. Darüber hinaus bestätigen sie frühere Voraussagen, dass die Geschwindigkeit der scheinbaren Rotation und der *syn-anti*-Isomerisierung Schlüsselfaktoren sind, die bei der Entwicklung neuer enantioselektiver Reaktionen an der π -Allylgruppe zu bedenken sind (siehe oben).

Eine Anwendung dieses Konzepts auf die unsymmetrisch substituierten Substrate, die eine weit größere Herausforderung darstellen, wurde von Trost und Toste beschrieben.^[72] Auch hier wirkte sich die Zugabe katalytischer Mengen eines Halogenids vorteilhaft sowohl auf die Regio- als auch auf die Enantioselektivität aus (Schema 27). Versetzt man beispielsweise *rac*-**49** mit *p*-Methoxyphenol in Gegenwart katalyti-

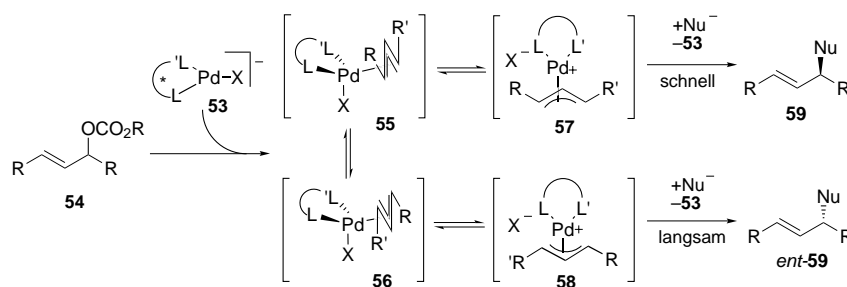


Schema 27. Einfluss der Halogenide auf die Regio- und Enantioselektivität.

scher Mengen an Pd⁰ und des chiralen Liganden **50** in Dichlormethan, entstehen die beiden Regioisomere **51** und **52** im Verhältnis 67:33 und das Hauptisomer **51** mit nur 36 % *ee*. Es wurden verschiedene Salze als Additive geprüft, und mit Chlorid wurden **51** und **52** im Regioisomerenverhältnis 84:16 bei 83 % *ee* für das Hauptisomer erhalten. Diese Ergebnisse, bei der die Enantioselektivität mit X = Cl am höchsten ist, gleichen denen von Togni. Der Effekt von Fluorid wurde nicht beschrieben.

Weitere Faktoren, die die Selektivität dieser Umwandlungen beeinflussen, sind die Gegenionen der als Zusätze dienenden Halogenide, die Konzentration in der Reaktionslösung und das Lösungsmittel. Für all diese Faktoren fand man einen Einfluss auf die Einstellung der Curtin-Hammett-Bedingungen.

Über die Tatsache, dass die leichteren Halogenide in der π -Allylchemie zu den höchsten Enantioselektivitäten führen, kann man nur Mutmaßungen anstellen. Zieht man die mechanistische Arbeit von Amatore und Jutand^[49] über anionische Palladium-Zwischenstufen in Verbindung mit Untersuchungen zum Mechanismus der *cis-trans*-Isomerisierung quadratisch-planarer d⁸-Komplexe hierzu in Betracht, kann man einen leicht modifizierten Reaktionsmechanismus für den Halogenideffekt bei der π -Allylpalladium-Chemie



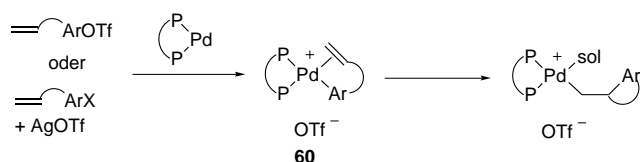
Schema 28. Alternativer Mechanismus zur Erklärung des Halogenideffektes bei der palladiumkatalysierten asymmetrischen allylischen Substitution.

vorschlagen (Schema 28). Unserer Ansicht nach könnte der aktive Katalysator ein anionischer Palladium-Halogenid-Komplex **53** sein, in Analogie zu der aktiven Spezies, die man für palladiumkatalysierte Kupplungen vorgeschlagen hat. Die aufgrund der Bindung des Halogenids an das Pd⁰-Zentrum resultierende Elektronendichte sollte die oxidative Addition begünstigen. Diese sollte somit die neutralen π -Allylkomplexe **55** und **56** liefern, aus denen dann das Halogenid unter Bildung von **57** und **58** abgespalten würde, die wahrscheinlich jeweils als Ionenpaar mit dem Halogenid als Gegenion vorliegen. In Analogie zu den Vorschlägen für die *cis-trans*-Isomerisierung könnte das Halogenid wegen des koordinativ ungesättigten Charakters des quadratisch-planaren d⁸-Palladiumkomplexes in die Koordinationssphäre eindringen und so die Bildung der fünffach koordinierten Zwischenprodukte erleichtern. Die kationischen Komplexe **57** und **58** sollten am ehesten nucleophil angegriffen werden, da sie am elektrophilsten sind. Auf diese Weise entstünde wieder das Anion **53**, das dann erneut mit **54** reagieren würde. Geht man davon aus, dass die Koordinationsumgebung des Metallzentrums in **57** und **58** sterisch überladen ist, dann sind die Isomerisierungen durch F und Cl teilweise deshalb schneller, weil diese Halogenide kleiner sind und leichter innere Ionenpaare bilden. Die Fähigkeit des Halogenids, in die Koordinationssphäre einzudringen, sollte ebenfalls die Elektrophilie der Komplexe **57** und **58** dadurch beeinflussen, dass sie die positive Ladung des Metallzentrums verringern. Ein weniger reaktiver π -Allylkomplex sollte dem System erleichtern, Curtin-Hammett-Bedingungen zu erreichen.

4.1.1.2. Asymmetrische Heck-Reaktionen

Die Heck-Reaktion ist zu einer zunehmend nützlicheren Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen geworden und bleibt weiterhin ein interessantes Forschungsgebiet im Bereich der organischen Synthese.^[73, 74] Nicht zuletzt da man diese Reaktionen nur selten zur Bildung von Stereozentren eingesetzt hat^[75] und man glaubte, dass die chelatisierenden Bisphosphanliganden hier ungeeignet seien,^[76] wurden die ersten asymmetrischen Heck-Reaktionen erst 1989 beschrieben.^[77] Seitdem gab es bedeutende Fortschritte, und in einigen Fällen wurden Enantioselektivitäten von > 90 % erzielt.^[78]

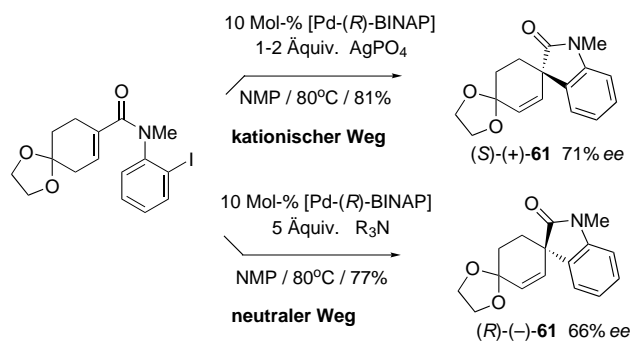
Einige der besten Ergebnisse erhielt man unter Reaktionsbedingungen, bei denen man davon ausgeht, dass ein kationischer Reaktionsweg beschritten wird (Schema 29).^[79] Der Einsatz von Aryl- oder Vinyltriflaten oder von Aryl- oder



Schema 29. Kationischer Reaktionsweg für die asymmetrische Heck-Reaktion. OTf = OSO₂CF₃ = Triflat.

Vinylhalogeniden in Kombination mit einem Halogenid-Abfangreagens (beispielsweise einem Silber- oder Thalliumsalz) führt zur Freilegung einer Koordinationsstelle. Dies erleichtert die Bildung des entscheidenden Pd^{II}-Zwischenprodukts **60** mit dem chiralen zweizähligen Liganden und gebundener Olefin- und Arylgruppe.^[80]

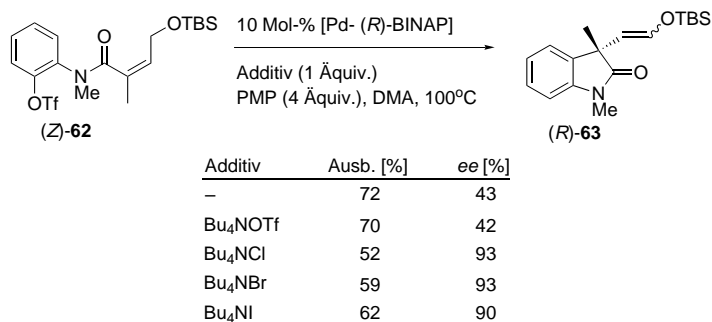
Overman beschrieb 1992 eine asymmetrische Heck-Reaktion, bei der der Spirocyclus **61** entstand. Mit dem gleichen Enantiomer von 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (BINAP) können beide Enantiomere von **61** mit guter Selektivität erhalten werden, je nachdem, welche Base man zum Abfangen von HI verwendet (Schema 30).^[81] Mit Silbersalzen verläuft die Reaktion über den kationischen Weg und liefert (*S*)-(+)-**61** mit 71 % *ee*. Mit tertiären Aminen zum Abfangen von HI bildet sich (*R*)-(–)-**61** mit 66 % *ee*. Das Iodid bleibt in der Reaktionsmischung als Aminhydriodid und könnte weiterhin mit dem Palladiumkatalysator wechselwirken. Unter diesen Bedingungen wurde für die Reaktion ein neutraler Reaktionsweg vorgeschlagen.



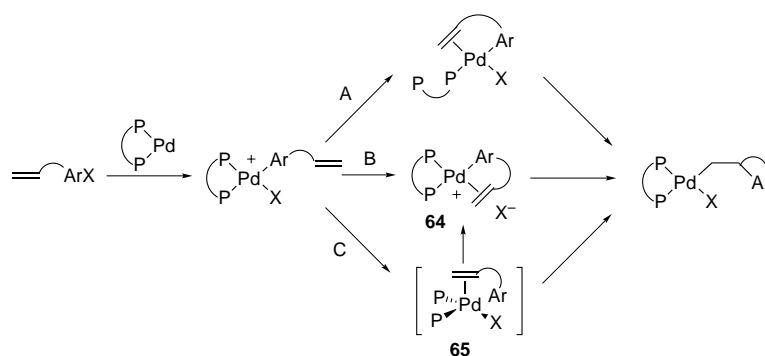
Schema 30. Abhängigkeit der Enantioselektivität von der Gegenwart eines Halogenids. NMP = *N*-Methylpyrrolidon.

Untersuchungen an einem ähnlichen System lassen ebenfalls die vorteilhaften Effekte von Halogenidzusätzen erkennen (Schema 31). Bei der palladiumkatalysierten Reaktion des Aryltriflat **62** bildet sich ohne Zusatz eines Salzes das Oxindol **63** in 72% Ausbeute mit 43% *ee*. Ein Zusatz von Bu₄NOTf führt zu keiner Verbesserung, aber mit Ammoniumhalogeniden wurde eine Enantioselektivität von >90% *ee* erreicht.

Für den neutralen Reaktionsweg gibt es mindestens drei mögliche Routen, die zur Bildung des Produkts führen können (Schema 32). Die Route A hatte man früher als den



Schema 31. Einfluss eines Halogenidzusatzes auf die asymmetrische Heck-Reaktion. PMP = 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin, DMA = Dimethylacetamid, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



Schema 32. Vorschlag für einen Reaktionsweg unter neutralen Bedingungen.

Reaktionsweg für die neutrale Heck-Reaktion angenommen. Seit man aber vermutete, dass die partielle Abspaltung des Phosphans zu niedrigeren Enantioselektivitäten führt (wie experimentell durch den Einsatz von Monophosphan-Analoga von BINAP bestätigt werden konnte, die niedrigere Werte für die Induktion gaben), wurde diese Variante ausgeschlossen.^[81d] Die Abspaltung des Halogenids vom Metallzentrum (Route B) würde zum ionischen Zwischenprodukt **64** führen. Diese Variante wurde ebenfalls verworfen, da man für das Iodid-Salz **64** (X = I) und das Triflat-Salz **60** ähnliche Selektivitäten erwarten würde, wenn die Gegenionen (wie experimentell nachgewiesen wurde) vollständig abdissoziiert wären. Die Autoren favorisieren die Route C, die über die fünffach koordinierte Pd^{II}-Spezies **65** führt. Da Substitutionen an quadratisch-planaren Pd^{II}-Komplexen vorwiegend über assoziative Prozesse verlaufen,^[82] könnte es zu einer axialen Koordination des Olefins kommen und damit zur Bildung von **65**. Ein Einbau in das fünffach koordinierte **65** nach der Gruppenwanderung ist energetisch weniger günstig,^[83] was die direkte Bildung des Produkts aus **65** ausschließt. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verdrängung des Halogenids durch das Olefin unter Bildung von **64**, aus dem sich dann das Produkt bilden könnte. Diese Verdrängung ist der Ansicht der Autoren nach der enantiodiskriminierende Schritt, der diesen Weg vom kationischen Reaktionsweg unterscheidet.

Eine Produktbildung direkt aus **65** betrachtete man zwar als weniger wahrscheinlich als die Umwandlung von **65** in **64**, doch neuere Ergebnisse mit asymmetrischen En-Cyclisierungen eines 1,6-Enins deuten möglicherweise daraufhin, dass

man diesen Reaktionsweg nicht ausschließen sollte. Mikami fand, dass man unter veränderten Reaktionsbedingungen sowohl mit dem vierfach koordinierten kationischen Zwischenprodukt (analog zu **64**) als auch mit dem fünffach koordinierten neutralen Komplex (analog zu **65**) hohe Enantioselektivitäten ($> 90\%$ *ee*) erzielen kann, falls X Trifluoracetat ist.^[84]

4.1.2. Rhodium- und Iridiumkatalyse

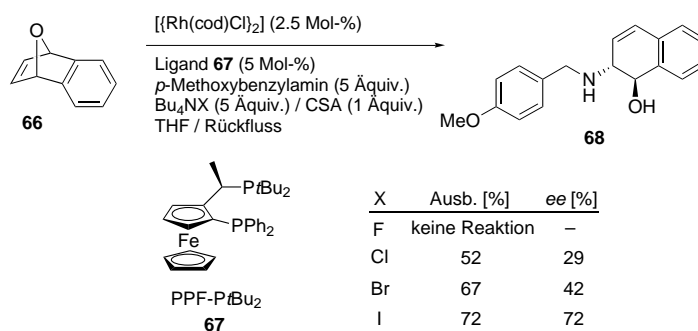
4.1.2.1. Asymmetrische Ringöffnungen

Im Rahmen eines Forschungsprogramms zur Entwicklung neuer asymmetrischer Additionen von Heteroverbindungen an gespannte Olefine^[85] fanden wir einen drastischen Halogenideffekt bei der rhodiumkatalysierten asymmetrischen Ringöffnung (ARO) von Oxabenzonorbodien **66**. Während man mit Alkoholen und Phenolen als Nucleophilen eine Ringöffnung mit guten Ausbeuten und hohen *ee*-Werten induzieren kann, trifft dies auf Amine nicht zu. Aktivierete Amine geben beispielsweise mit einem Katalysator, der in situ aus $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) und PPF-PtBu_2 ($\text{PPF} = 1\text{-[2-(Diphenylphosphanyl)ferrocenyl]ethanyl}$) gebildet wird, zwar gute Ausbeuten, aber niedrige *ee*-Werte. Aliphatische Amine reagieren mit dem gleichen Katalysator überhaupt nicht, da sie den Katalysator vergiften. Dieser Reaktivitätstrend ließ sich auch bei unseren rhodiumkatalysierten Ringöffnungen von Vinyloxyden beobachten.^[86] Mit dem Ziel, die Katalysatorvergiftung zu umgehen, testeten wir den Einsatz von Additiven. Dabei ergab sich, dass eine Kombination von protischen und Halogenidzusätzen die Vergiftung wirksam verhindert. Die Wahl des Halogenids erwies sich als wichtig, und im Fall von Fluorid fand mit aliphatischen Aminen als Nucleophilen keine Produktbildung statt. Die Reaktivität der anderen Halogenide nahm in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu. Das Halogenidadditiv hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Enantioselektivität dieser Umwandlungen (Schema 33). Mit *p*-Methoxybenzylamin und dem Liganden **67** beispielsweise wird **68** mit 29, 42 und 72% *ee* erhalten, wenn man Chlorid, Bromid bzw. Iodid als Zusatz verwendet. Der letzte Wert lässt sich noch auf 81% verbessern, wenn man vor der Zugabe von Iodid das Chlorid mit einem Silbersalz entfernt.

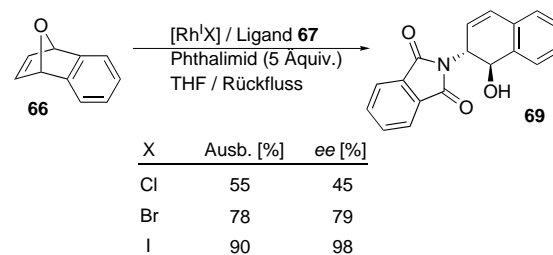
Mit der Wahl des Halogenids kann man die Enantioselektivität beim Einsatz von acideren Aminen als Nucleophilen erhöhen. Mit aktivierten Aminen ist zwar die Zugabe von externen Halogeniden oder protischen Additiven nicht erforderlich, doch tauscht man den Halogenidliganden am Metallzentrum vor der Zugabe der Reagentien aus, führt dies zu einem drastischen Anstieg der Enantioselektivität. So entsteht mit Phthalimid das Produkt **69** mit 98% *ee* (Schema 34). Entsprechendes gilt allgemein für eine Vielzahl aktivierter Amine.^[87]

4.1.2.2. Asymmetrische Hydrierungen

Mit dem Ziel, die Herstellung des Pestizids Metolachlor asymmetrisch zu gestalten, wurde eine iridiumkatalysierte Reduktion von Iminen ent-



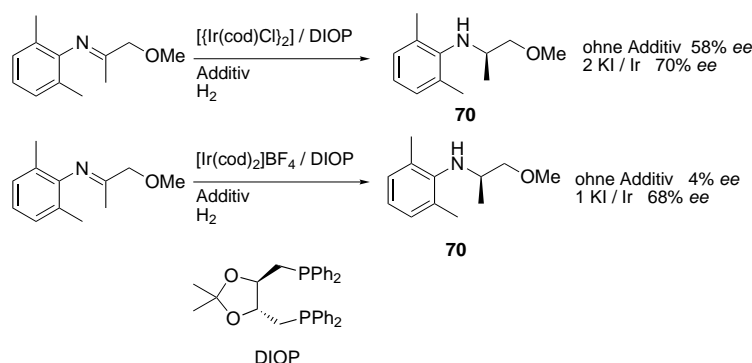
Schema 33. Einfluss der Halogenide auf die asymmetrische Ringöffnung mit aliphatischen Aminen. CSA = D-10-Camphersulfonsäure.



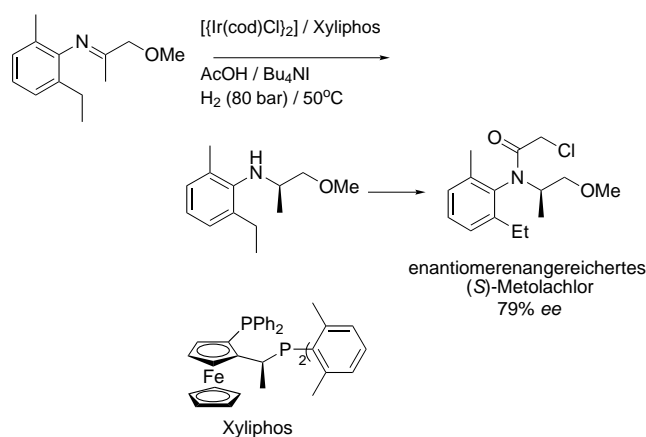
Schema 34. Einfluss des Halogenidliganden auf die asymmetrische Ringöffnung mit einem aktivierten Amin.

wickelt, die einen ausgeprägten Halogenideffekt aufweist.^[88] In einer ersten Veröffentlichung wurden verbesserte Ausbeuten und Enantioselektivitäten beschrieben, die man erzielt, wenn man bezogen auf Iridium 1–2 Äquivalente Iodid zugibt. Ohne Additiv erhält man aus $[\{\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ und 4,5-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diol (DIOP) das Produkt **70** mit 58% *ee*. Mit Iodid als Zusatz verbesserte sich die Enantioselektivität auf 70% (Schema 35). Ein noch ausgeprägter Halogenideffekt trat mit dem kationischen Katalysator $[\{\text{Ir}(\text{cod})_2\}\text{BF}_4]/\text{DIOP}$ auf. In diesem Fall erhielt man ohne Additiv **70** mit nur 4% *ee*, mit Iodidzusatz hingegen betrug die Enantioselektivität 68%. Mit Iodid wurden, wie angemerkt wurde, bessere Ergebnisse erzielt als mit Chlorid oder Bromid.

Beim optimierten Prozess zur kommerziellen Herstellung von enantiomerenangereichertem Metolachlor wird bei einem Wasserstoffdruck von 80 bar und 50 °C in situ aus $[\{\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ und dem Ferrocenyldiphosphan-Liganden Xyliphos gebildeter Katalysator eingesetzt (Schema 36). Um



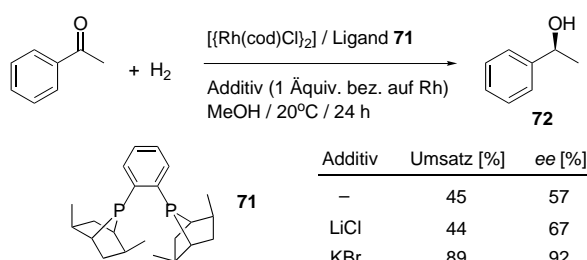
Schema 35. Halogenideffekte bei der Hydrierung von Iminen.



Schema 36. Halogenideffekte bei der industriellen Herstellung von Metolachlor.

optimale Ergebnisse zu erzielen, setzt man Bu_4NI und Essigsäure ein. Damit verringert sich die Reaktionszeit um das 20fache und man kommt mit ausgesprochen geringer Katalysatorbeladung aus. Typische Substrat/Katalysator-Verhältnisse reichen bis zu 1000000:1, und die Wechselzahl (TOF) ist mit $350\,000\text{ h}^{-1}$ außergewöhnlich hoch.^[89]

Analoge Halogenideffekte sind auch für die rhodiumkatalysierte Hydrierung von Iminen^[90] und Ketonen^[91] beschrieben worden. Mit einem in situ aus $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ (nbd = Norbornadien), dem chiralen Liganden 1-Cyclohexyl-1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan (Cycphos)^[92] und einem Äquivalent Halogenid gebildeten Katalysator treten bemerkenswerte Unterschiede in der Enantioselektivität auf. Gibt man nicht zusätzlich noch ein Halogenid hinzu und belässt das Chlorid als Gegenion, erhält man das hydrierte Produkt mit 67% ee. Dieser Wert steigt auf 72%, wenn man Bromid zufügt, und auf 79% mit Iodid als Zusatz. Mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ /Ligand **71** als Katalysator ist der Halogenideffekt bei der Hydrierung von Ketonen noch ausgeprägter (Schema 37). Ohne Additiv entsteht bei der Hydrierung von



Schema 37. Einfluss von Halogenidzusätzen auf die rhodiumkatalysierte Hydrierung von Ketonen.

Acetophenon der Alkohol **72** mit 57% ee bei 45% Umsatz nach 24 h. Mit einem Äquivalent LiCl bezogen auf Rhodium entsteht **72** unter gleichen Bedingungen mit einem etwas besseren ee-Wert von 67% bei ähnlichem Umsatz. Optimale Ergebnisse erhält man mit KBr mit 92% ee für das Produkt bei 85% Umsatz. Der Einsatz von Iodid wurde nicht erwähnt. Neben den Halogeniden haben auch Aminbasen vorteilhafte Effekte auf die Reaktivität und die Enantioselektivität.

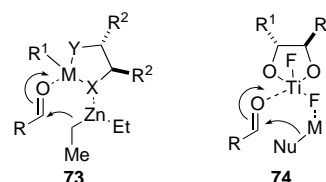
4.1.3. Übergangsmetall-Fluorid-Katalysatoren

4.1.3.1. Besondere Eigenschaften von Fluoridliganden und Fluor-Metall-Komplexen

Übergangsmetall-Fluorid-Komplexe weisen wegen des Fluoridliganden interessante Eigenschaften auf. Experimentelle Daten deuten darauf hin, dass der Fluoridligand dem Komplex wesentlich andere Eigenschaften verleiht als die übrigen Halogenide. Dieser Reaktivitätsunterschied gab Anlass zu Übersichtsartikeln über die Chemie dieser Komplexe^[93] und ihre Anwendung in der asymmetrischen Katalyse.^[94] Diese Übersichten sind umfassend, sodass die Chemie der Fluoridkomplexe hier nur kurz beschrieben wird und auch nur Reaktionen besprochen werden, in denen der Metall-Fluorid-Komplex der aktive Katalysator ist.

4.1.3.2. Asymmetrische Additionen an Aldehyde

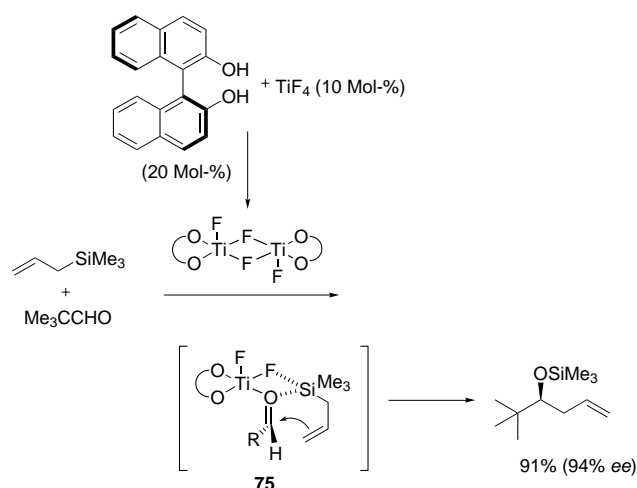
Ein gemeinsames Merkmal wirksamer Katalysatoren für die enantioselektive Addition von Dialkylzink-Reagentien an Aldehyde besteht darin, dass ein Heteroatom-Donor im Chelat **73** als Brückenligand zwischen dem elektrophilen Metall und der Dialkylzink-Spezies fungiert. Diese Komplexbildung erhöht nicht nur die Elektrophilie des Aldehyds und die Nucleophilie der Alkylzink-Einheit, sondern ermöglicht auch die Bildung eines geordneten Übergangszustands (Schema 38).^[95] Da das Fluoridion ein guter Brückenligand ist, kann man für den Fall, dass sich Komplexe wie **74** bilden können, hohe Selektivitäten erwarten.^[96]



Schema 38. Brückenstrukturen, die bei der asymmetrischen Addition an Aldehyde auftreten.

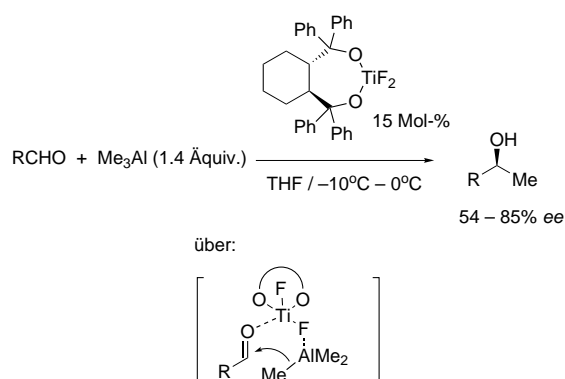
Carreira beschrieb einen Titan-Fluorid-Katalysator für die Addition von Allyltrimethylsilan an Aldehyde. Mit einem aus TiF_4 und 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL) hergestellten Katalysator erzielte man Enantioselektivitäten von bis zu 94% (Schema 39).^[97] Die Bedeutung von Fluorid als Ligand in dieser Reaktion zeigt sich an der Tatsache, dass Komplexe, die man ausgehend von TiCl_4 und TiBr_4 erhält, nicht aktiv sind. Dieser deutliche Reaktivitätsunterschied wurde der stark elektronenziehenden Wirkung der Fluoridliganden und der starken Ti-F-Bindung zugeschrieben. Aufgrund dessen sollte das Ti-Zentrum zu einer stärkeren Lewis-Säure werden und somit für den Angriff auf den Aldehyd zusätzlich aktiviert sein. Darüber hinaus schlug Duthaler^[84] vor, dass das Silan durch ein verbrückendes Fluoridion nucleophil aktiviert^[98] und durch die Bildung des Addukts **75** die Seiten-selektivität erhöht wird.

Ein weiteres, ebenfalls von Carreira beschriebenes Beispiel zur Verdeutlichung dieses Konzepts ist die enantioselektive Addition von Trimethylaluminium an Aldehyde mit bis zu



Schema 39. Asymmetrische Addition von Allyltrimethylsilan an Aldehyde.

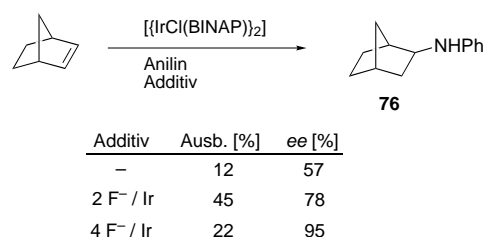
85 % *ee* (Schema 40).^[99] Angesichts der Affinität von Aluminium gegenüber Fluorid^[100] kann auch hier die Reaktivität gut mit der Bildung einer Fluoridbrücke erklärt werden.



Schema 40. Asymmetrische Addition von Trimethylaluminium an Aldehyde.

4.1.3.3. Asymmetrische Hydroaminierungen

Togni entdeckte auch einen drastischen Halogenideffekt bei einer asymmetrischen iridiumkatalysierten Hydroaminierung, bei der man beim Einsatz von Fluorid optimale Ergebnisse erhielt.^[101] Bei Zugabe von vier Äquivalenten Fluorid erhielt man **76** mit 95 % *ee* (Schema 41). Ohne Fluorid betrug die Enantioselektivität lediglich 57 % *ee*. Der Einsatz von Chlorid, Bromid oder Iodid anstelle von Fluorid wirkt sich auf die Aktivität und die Enantioselektivität entweder gar nicht oder nur nachteilig aus. Die gute π -



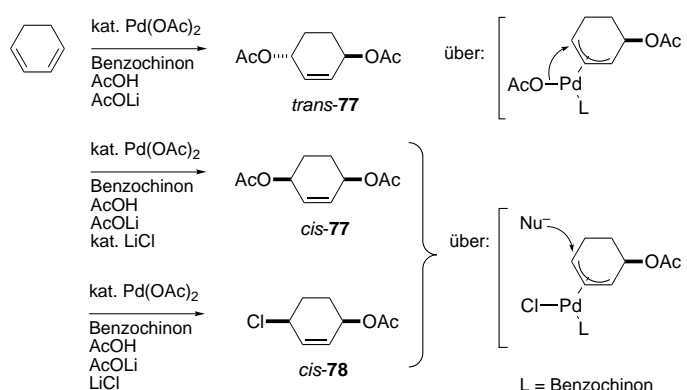
Schema 41. Halogenideffekte bei der iridiumkatalysierten asymmetrischen Hydroaminierung.

Donoreigenschaft von Fluorid könnte, so hat man vorgeschlagen, neben seiner Neigung zur Bildung von H-Brücken die Fähigkeit von Iridium(I) verbessern, in N-H-Bindungen zu inserieren.

4.2. Halogenideffekte bei achiralen katalytischen Prozessen

4.2.1. Umlenkung von Reaktionswegen durch Besetzung einer Koordinationsstelle

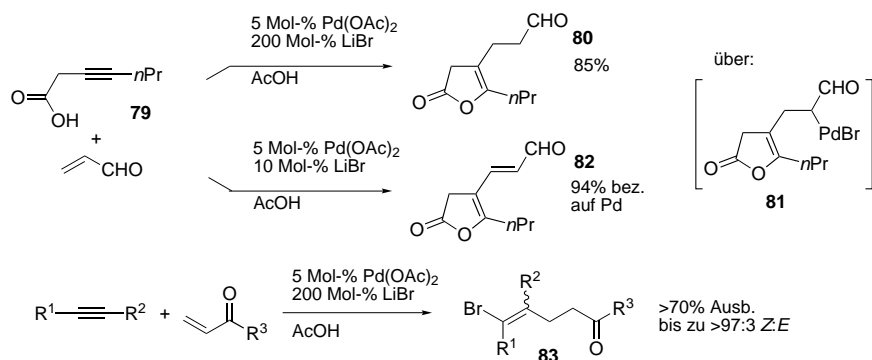
Bäckvall berichtete, dass 1,3-Diene in der 1,4-Stellung palladiumkatalysiert regio- und stereoselektiv funktionalisiert werden können (Schema 42).^[102] Der erste Schritt dieser Reaktionen ist eine *trans*-Acetoxypalladierung von einem der



Schema 42. Halogenideffekte bei der Acetoxypalladierung.

Olefine, die Reaktion mit einem zweiten Olefin liefert dann ein π -Allyl-Zwischenprodukt. Dessen Reaktion hängt sehr stark von den relativen Mengen an Lithiumacetat und Lithiumchlorid in der Reaktionsmischung ab. Mit LiOAc als Nucleophil entsteht in Abwesenheit von LiCl über eine intramolekulare Freisetzung des Acetat-Nucleophils aus der Palladiumverbindung das Produkt *trans*-**77**. Gibt man katalytische Mengen LiCl hinzu, so kehrt sich der stereochemische Verlauf der Freisetzung des zweiten Acetatliganden um, und man erhält die andere Konfiguration. Unserer Ansicht nach wird das Chloridion bevorzugt an das Palladiumatom gebunden, wobei es die Koordinationsstelle besetzt, die zuvor dem Acetat zur Verfügung stand. Da eine intramolekulare Abspaltung des Acetats blockiert ist, findet ein intermolekularer nucleophiler Angriff unter Inversion der Konfiguration statt. Mit LiCl im Überschuss entsteht durch den intermolekularen nucleophilen Angriff des Chloridions das Produkt *cis*-**78**. In jedem dieser Fälle wird das 1,4-Addukt hoch selektiv gebildet.^[103] Eine Inversion der Konfiguration durch Halogenidionen fand man auch bei palladiumkatalysierten 1,4-Oxylactonisierungen.^[104]

Lu berichtete, dass ein Überschuss an Halogenid das Ergebnis von Heck-artigen Kupplungen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen verändern kann. Der typische Reaktionsweg von Heck-Reaktionen besteht aus einer Carbopalladierung, an die sich eine β -Hydrid-Eliminierung anschließt. Ein Überschuss an Halogenid unterdrückt die β -

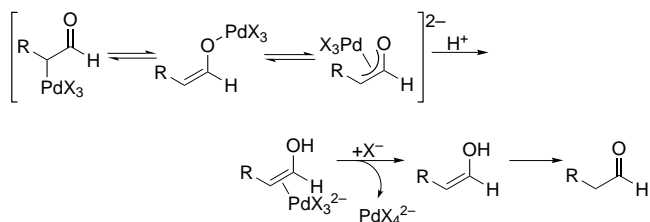


Schema 43. Unterdrückung der β -Hydrid-Eliminierung durch Verwendung eines Halogenidüberschusses.

Hydrid-Eliminierung, sodass in saurem Medium eine Protolyse des Palladium-Enolats möglich wird.^[105] So reagiert **79** mit Acrolein in Gegenwart von katalytischen Mengen an $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und von 200 Mol-% LiBr ausschließlich zu **80** (Schema 43). Dieses Produkt entsteht durch die Oxypalladierung des Alkins, an die sich eine Carbopalladierung des Acroleins anschließt. In Gegenwart von 200 Mol-% LiBr wird die β -Hydrid-Eliminierung wirksam inhibiert, sodass eine Protolyse möglich wird. Mit 10 Mol-% LiBr entsteht über die übliche β -Hydrid-Eliminierung das typische Heck-Produkt **82** in 94 % Ausbeute bezogen auf Pd .^[106] Bei der analogen Reaktion mit Alkinen und Acrylaten ist ebenfalls eine selektive Protolyse des Palladium-Enolat-Zwischenproduktes unter Bildung von **83** möglich. Diese Reaktion wurde auch zur Herstellung von (*E,Z*)- γ,δ -ungesättigten Carbonylverbindungen eingesetzt.^[107]

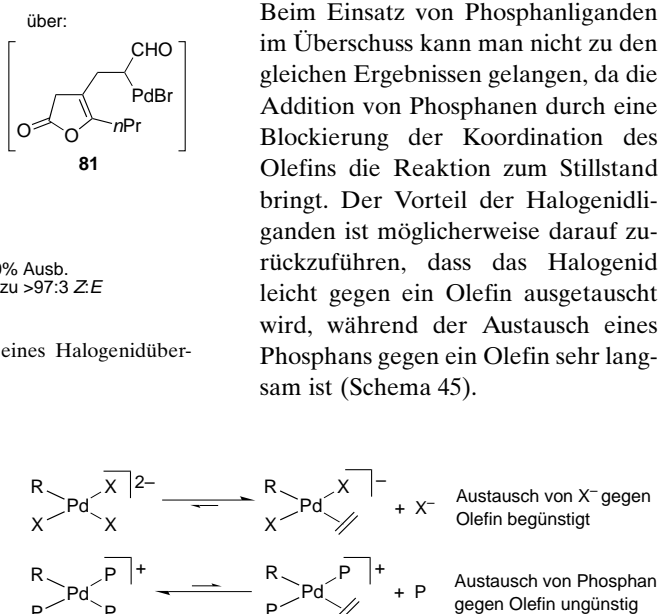
Bei einer Untersuchung zum Einfluss der Art des Anions fand man, dass LiOAc , LiF und LiClO_4 das normale Heck-Produkt liefern, das aus der β -Hydrid-Eliminierung entsteht. LiCl , LiBr und LiI hingegen geben lediglich das 1,4-Additionsprodukt als Folge der Protonierung. Lu schlug vor, dass die Protonierung durch drei Faktoren erleichtert wird.^[105] Zum Ersten drängt ein Überschuss an Halogenid durch Besetzung der freien Koordinationsstelle die β -Eliminierung zurück. Zum Zweiten gibt das Halogenid Elektronendichte an das Pd -Zentrum ab, was zu einer hoch polarisierten und damit leichter protonierbaren Pd -C-Bindung führt. Zum Dritten steht das Palladium-Enolat im Gleichgewicht mit einer π -Oxoallylpalladium-Spezies (Schema 44), deren Pd -O-Bindung merklich ionischen Charakter hat, sodass die Protonierung erleichtert wird.

Lu lenkte die Aufmerksamkeit auch auf einen anderen wichtigen Aspekt des Einsatzes von Halogenidliganden, um



Schema 44. Mechanismus der Unterdrückung der β -Hydrid-Eliminierung durch Halogenid.

eine β -Eliminierung zu verhindern. Beim Einsatz von Phosphanliganden im Überschuss kann man nicht zu den gleichen Ergebnissen gelangen, da die Addition von Phosphanen durch eine Blockierung der Koordination des Olefins die Reaktion zum Stillstand bringt. Der Vorteil der Halogenidliganden ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass das Halogenid leicht gegen ein Olefin ausgetauscht wird, während der Austausch eines Phosphans gegen ein Olefin sehr langsam ist (Schema 45).

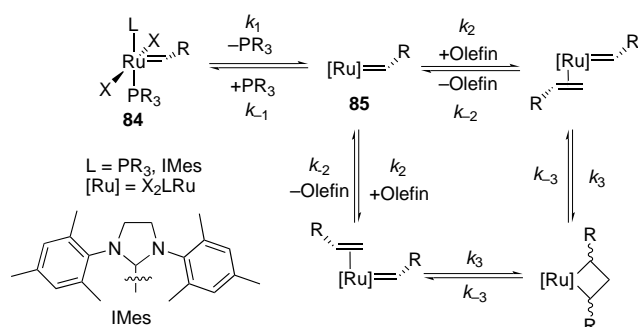


Schema 45. Unterschiedlicher Einfluss von Halogeniden X und Phosphanen P bei der Koordination von Olefinen.

4.2.2. Olefin-Metathese

In den letzten Jahren fand hauptsächlich aufgrund der Entdeckung und Anwendung von an Luft stabilen Katalysatoren eine Revolution auf dem Gebiet der Olefin-Metathese statt.^[108] Die von Grubbs entwickelten Rutheniumkatalysatoren fanden besonders weit verbreitete Anwendung, und dem Bisphosphankomplex der ersten Generation, **84** ($\text{L} = \text{PCy}_3$ ($\text{Cy} = \text{Cyclohexyl}$), $\text{R} = \text{Cy}$, $\text{X} = \text{Cl}$),^[109] folgte kürzlich ein reaktiverer Komplex der zweiten Generation: **84** ($\text{L} = N,N'$ -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolidin-2-yl (IMes), $\text{R} = \text{Cy}$, $\text{X} = \text{Cl}$).^[110] Intensive Anstrengungen zur Untersuchung des Mechanismus dieser Reaktionen wurden unternommen, wobei man hoffte, noch reaktivere Katalysatoren zu entwickeln. Neuere Arbeiten beleuchteten den Effekt verschiedener Liganden und offenbarten große Halogenideffekte für die Ru-Katalysatoren beider Generationen.

Zur Untersuchung des Ligandeneffekts bei den Ruthenium-Metathesekatalysatoren $[\text{L}(\text{PR}_3)(\text{X})_2\text{Ru}=\text{CHR}]$ stellte man eine Reihe verschiedenster Komplexe **84** her; dabei fand man, dass jeder der variablen Liganden L, R und X die katalytische Aktivität beeinflusst.^[111] Besonders die Halogenidliganden X haben einen drastischen Einfluss auf die Abspaltung des Phosphanliganden, der zur Initiierung des Katalysators und zur Bildung des als Träger des Fortpflanzungsschrittes katalytisch wirksamen Komplexes **85** erforderlich ist (Schema 46). Verwendet man für die X-Liganden I anstatt Cl, erhöht sich die Geschwindigkeit (k_1) der Abspaltung des Phosphanliganden auf das 250fache. Auch ein Austausch von Cl gegen Br beschleunigt den Initiierungsschritt, wenngleich nur um das Dreifache. Grubbs schreibt diese Unterschiede im Initiierungsschritt der unterschiedlichen Größe der Halogenide zu.^[111] Da eine Zunahme an sterischer Überladung am Metall die Abspaltung von PR_3



Schema 46. Halogenideffekte bei der Olefin-Metathese.

begünstigt, wird dieser Prozess mit größeren Halogeniden bevorzugt ablaufen.

Mit den Diiodkomplexen ist zwar der Initiierungsschritt am schnellsten, doch ist ihre Aktivität bei der Olefin-Metathese ähnlich hoch oder gar niedriger als die der Dichlorid-Analoga, obwohl der Träger des Fortpflanzungsschrittes, der Komplex **85**, in höherer Konzentration vorliegt. Dies deutet darauf hin, dass dieser Komplex mit X=I deutlich weniger reaktiv ist als der mit X=Cl. Der Reaktivitätsunterschied wurde dem Verhältnis von k_{-1} zu k_2 zugeschrieben. Sowohl bei der ersten wie auch bei der zweiten Generation von Rutheniumkatalysatoren führt ein Wechsel von der Diiodid- zur Dichloridverbindung zu einer 100fachen Zunahme von k_{-1}/k_2 . Die Gründe für diese Erhöhung versteht man zwar noch nicht genau, doch hat man vorgeschlagen, dass die Olefinkoordination möglicherweise eine *trans-cis*-Isomerisierung der X-Liganden erfordert.^[112] Diese Isomerisierung könnte bei größeren X-Liganden weniger bevorzugt sein und für die Diiodidkatalysatoren zu einer Abnahme von k_2 führen.

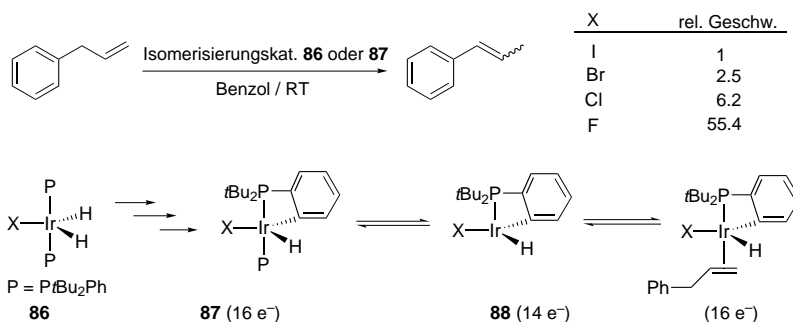
4.2.3. Olefin-Isomerisierung

Caulton und Cooper entdeckten einen beträchtlichen Halogenideffekt bei Untersuchungen zur Klärung der Frage, welcher Komplex bei der Olefin-Isomerisierung mit **86** als Katalysatorvorstufe der aktive Katalysator ist.^[113] Der aus der Reaktion isolierbare Komplex **87** ist ebenfalls ein aktiver Isomerisierungskatalysator. Man stellt fest, dass Katalysatoren mit besseren π -Donorliganden am reaktivsten sind und unter diesen wiederum der Katalysator mit X=F (Schema 47). Die Autoren schlagen vor, dass diesem Trend zufolge im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die stärker ungesättigte Spezies **88** entsteht. Da die Gleichgewichtskonstante eines derartigen Prozesses durch einen π -Donorliganden stark beeinflusst wird, würde dieser Prozess mit solch einem Liganden bevorzugt ablaufen, und die Konzentration des aktiven 14-Elektronen-Komplexes würde zunehmen. Würde sich demgegenüber im geschwindigkeitsbestim-

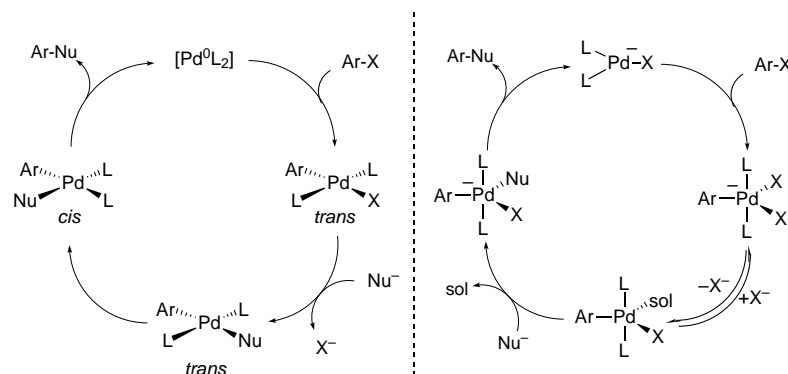
menden Schritt durch eine direkte Koordination des Olefins an **87** ein sechsfach koordinierter 18-Elektronen-d⁶-Komplex bilden, sollte man den umgekehrten Trend für die Abhängigkeit vom Halogenidliganden erwarten.

4.2.4. Palladiumkatalysierte Kupplungen

Palladium(0)-Katalysatoren werden üblicherweise in einer Vielzahl von Umsetzungen wie allylischen Substitutionen, Arylaminierungen, Heck-Reaktionen und Suzuki-Kupplungen verwendet. Eine typische Katalysatorvorstufe ist [Pd(PPh₃)₄], aus der die ungesättigte 14-Elektronen-Spezies [Pd(PPh₃)₂] als aktiver Katalysator entsteht. Aufgrund von Untersuchungen stöchiometrischer Reaktionen wurde ein Reaktionsmechanismus für palladiumkatalysierte Kupplungen mit den Schritten oxidative Insertion, Transmetallierung, Isomerisierung und reduktive Eliminierung aufgestellt (Schema 48, Mechanismus 1, ohne freies Halogenid). Wenngleich man für jeden der einzelnen Schritte Hinweise fand, konnte man nicht nachweisen, dass sie Teil des Katalysezyklus sind. Tatsächlich ergaben sich Anhaltspunkte, dass diese Annahme nicht zutrifft, zumindest in bestimmten Fällen. So deuteten kinetische Untersuchungen darauf hin, dass der gesamte Zyklus schneller ist als die als Teil des Katalysezyklus betrachteten Schritte Substitution und reduktive Eliminierung.^[114] Anhaltspunkte für einen möglichen anderen Mechanismus erhielten Amatore, Azzabi und Jutand,^[49] die feststellten, dass die Geschwindigkeit der Reaktion einer durch



Schema 47. Einfluss des Halogenidliganden auf die Geschwindigkeit der Olefin-Isomerisierung.



Schema 48. Vorschlag eines Mechanismus für die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung. Links: Mechanismus 1, Kreuzkupplung ohne freies Halogenid oder in Gegenwart von Phosphan im Überschuss. Rechts: Mechanismus 2, Kreuzkupplung in Gegenwart von freiem Halogenid.

elektrochemische Reduktion von $[\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ erzeugten Palladium(0)-Verbindung mit PhI von der Art des Halogenids in der Pd^{II} -Vorstufe abhängt (siehe Abschnitt 3.7).

Weitere Untersuchungen von Amatore und Jutand zum Mechanismus ergaben eine genauere Beschreibung des Katalysezyklus der palladiumkatalysierten Kupplungen.^[49] Zwar mag der früher vorgeschlagene Mechanismus 1 unter Reaktionsbedingungen ohne freie Halogenid- oder Acetat-Ionen sowie bei einem Phosphanüberschuss (bei Verwendung von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ als Katalysatorvorstufe) ablaufen, doch wurde ein neuer Mechanismus aufgestellt, bei dem die neuen mechanistischen Daten berücksichtigt sind. Selbst wenn in einem frühen Stadium der Reaktion Mechanismus 1 abläuft, wird der Mechanismus 2 (Schema 48) einsetzen, sobald sich nach dem Verbrauch des Arylhalogenids das Halogenid in der Reaktionsmischung angereichert hat, und allmählich zum dominierenden Reaktionsweg werden. Eine der wichtigen Schlussfolgerungen ist, dass in Gegenwart solcher anionischer Liganden $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ in Lösung nicht existent ist, sondern als $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]^-$ -Ion vorliegt. Darüber hinaus ist der Halogenidligand an allen Schlüsselprozessen des katalytischen Zyklus wesentlich beteiligt und sollte darum nicht unberücksichtigt bleiben.

5. Ausblick

Es liegt klar auf der Hand, dass noch weit mehr mechanistische Untersuchungen erforderlich sind, um die an den Halogenideffekten beteiligten Prozesse ganz verstehen zu können, besonders auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse. Ein besseres Verständnis wäre den Chemikern eine große Hilfe bei der Nutzung der Halogenideffekte in der Entwicklung neuer chemischer Umsetzungen.

Halogenide sind weit mehr als unbeteiligte Hilfsliganden. Eine Metall-Halogenid-Gruppierung sollte vielmehr als eine sehr kostbare Funktionalität betrachtet werden, die eine Feinabstimmung der Katalysatoreigenschaften ermöglicht. Die mit der Variation des Halogenids verbundenen feinen Änderungen lassen sich oft voraussagen und können präparativ nützlich sein. Die experimentellen Befunde, die die Vorstellung stützen, dass die Metall-Halogenid-Gruppierung eine *einstellbare Funktionalität* am Katalysator ist, werden für all die, die sich mit der Übergangsmetallkatalyse beschäftigen, von großem Wert sein.

Unsere Arbeiten wurden vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), vom Ontario Research and Development Challenge Fund (ORDCF) und von der University of Toronto unterstützt. K.F. dankt dem NSERC und AstraZeneca für Doktorandenstipendien. Wir danken Prof. Tomislav Rovis (Colorado State University) und Prof. Robert H. Morris (University of Toronto) für wertvolle Diskussionen und nützliche Vorschläge sowie Prof. Barry M. Trost (Stanford University) und Prof. Antonio Togni (ETH Zürich), die uns auf die Halogenideffekte aufmerksam gemacht haben.

Eingegangen am 17. April 2001 [A 466]
Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] Siehe z. B.: a) D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *107*, 798; b) D. J. R. O'Mahoney, D. B. Belanger, T. Livinghouse, *Synlett* **1998**, 443.
- [2] A. Loupy, B. Tchoubar, *Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1992**. Siehe auch: E. M. Vogl, H. Groger, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1570.
- [3] Beispiele für nichtkoordinierende Liganden, die das Ergebnis einer katalytischen Reaktion beeinflussen: J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325, zit. Lit.
- [4] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper and Row, New York, **1983**, S. 146, A 39, A 90.
- [5] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [6] Ausgezeichneter Übersichtsartikel zum Einfluss der π -Stabilisierung auf den ungesättigten Charakter und die Wechselwirkungen zwischen besetzten Orbitalen in Übergangsmetallkomplexen: K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25.
- [7] Man hat überzeugende experimentelle Beweise, dass die Fähigkeit der Halogenidliganden, Elektronendichte auf das Metallzentrum zu übertragen, in der Reihe $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ zunimmt. So deuten die spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen an $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Bu}_2\text{Me})_2]$,^[7a] *trans*- $[\text{MX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M} = \text{Rh}$, Ir),^[7b] $[\text{CpReX}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]$ ^[7c] und $[\text{CpReX}(\text{NO})(\text{CO})]$ ^[7c] alle darauf hin, dass die Elektronendichte entsprechend dem Trend $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ zunimmt. Weitere experimentelle Anhaltspunkte, die auf denselben Trend einer erhöhten Elektronendichte am Metall aufgrund eines Halogenidliganden hinweisen, sind die Enthalpie der Protonierung von $[\text{CpMX}(\text{PR}_3)]$ ($\text{M} = \text{Ru}$, Os),^[7d] die Si-H-Kopplungskonstanten und die Lage der $\nu(\text{Si-H})$ -Stretschwingungsbanden für $[\text{Cp}_2\text{ZrX}(\text{N}^i\text{BuMe}_2\text{SiH})]$ ^[7e] sowie ESR- und elektronenspektroskopische Untersuchungen an $[\text{Cp}_2\text{TiX}]$.^[7f] a) T. J. Poulton, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3190; T. J. Poulton, M. P. Sigalas, K. Folting, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1476; b) N. M. Doherty, N. W. Hoffman, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553; c) S. K. Agbossou, C. Roger, A. Igau, J. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 419; d) M. K. Rottink, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7267; M. K. Rottink, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8296; e) L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 177; f) W. W. Lukens, Jr., M. R. Smith III, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1719.
- [8] Dies drückt sich in der relativen Fähigkeit der Halogenide aus, mit ihren freien Elektronenpaaren Bindungen zu bilden (d.h. Bildung von dativen Bindungen), was sich durch die Bindungsaffinität von Halogenkohlenwasserstoffen zu niedervalenten Übergangsmetallen andeutet, die in der Reihenfolge $\text{RF} \ll \text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$ ansteigt; R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89.
- [9] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1994**, S. 7.
- [10] M. L. Tobe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, New York, **1987**, S. 281–329.
- [11] A. Poe, C. P. J. Vuik, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1771.
- [12] Siehe Lit. [9].
- [13] Siehe Lit. [10].
- [14] a) D. Forster, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1686; b) D. M. Branan, N. W. Hoffman, E. A. McElroy, N. C. Miller, D. L. Ramage, A. F. Schott, S. H. Young, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2915; c) F. Araghi-zadeh, D. M. Branan, N. H. Hoffman, J. H. Jones, E. A. McElroy, N. C. Miller, D. L. Ramage, A. B. Salazar, S. H. Young, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3752.
- [15] a) U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 241; b) U. Belluco, M. Martelli, A. Orio, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 582; c) R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 319.
- [16] Man setzt oft Platin(II) ein, weil seine Reaktivität in den Grenzen von mit herkömmlichen Methoden experimentell messbaren Geschwindigkeiten liegt und wegen der Stabilität des Pt^{II} -Oxidationszustandes.
- [17] Siehe Lit. [10].

- [18] Der *trans*-Effekt wurde zuerst von Werner erkannt: a) A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267. Später wurde er von Chernayev und Mitarbeitern weiter entwickelt: b) I. I. Chernayev, *Ann. Inst. Platine USSR* **1926**, 4, 246, 261. Übersichtsartikel zum *trans*-Effekt: c) F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science, London, **1973**, Kap. 11; d) J. V. Quagliano, L. Schubert, *Chem. Rev.* **1952**, 50, 201; e) Y. N. Kukushkin, *Russ. Chem. Rev.* **1974**, 43, 805.
- [19] F. Basolo, R. G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, 4, 381.
- [20] a) C. H. Langford, H. B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, New York, **1965**; b) S. S. Zumdahl, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6669.
- [21] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 1191; b) J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 136; c) J. P. Collman, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, 7, 53.
- [22] J. A. Hunter, W. E. Lindell, K. J. McCullough, R. A. Parr, M. L. Scholes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2145.
- [23] M. F. Asaro, S. R. Cooper, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5187.
- [24] M. Tilset, J.-R. Hamon, P. Hamon, *Chem. Commun.* **1998**, 765.
- [25] L. Vaska, M. F. Werneke, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1971**, 172, 546.
- [26] a) F. Abu-Hasanayn, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 495; b) F. Abu-Hasanayn, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5122.
- [27] In einer früheren Arbeit werden Ergebnisse beschrieben, die nicht mit dem von Vaska gefundenen Trend übereinstimmen: W. Strohmeier, F. J. Z. Muller, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 931.
- [28] Man fand, dass die Zunahme der Elektronendichte am Metall beim Einsatz von elektronenreicheren, als σ -Donoren fungierenden Phosphanliganden die Geschwindigkeit der oxidativen Addition erhöht: a) L. Vaska, M. F. Werneke, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1971**, 172, 546; b) P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3511; c) R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi, S. Cenini, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7364.
- [29] L. Vaska, J. Peone, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 418.
- [30] Als Alternative zur Fähigkeit der Halogenide als π -Donor zu wirken, um die unterschiedlichen Lagen der $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbanden zu erklären, wurde die Zunahme der elektrostatischen Feldstärke in der Reihe $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ vorgeschlagen. Dies sollte zu einer höheren Energie der Ir-d-Orbitale führen und damit das Ausmaß der π -Rückbindung zum CO-Liganden erhöhen.^[26b]
- [31] Zur Diskussion, wie die Grenzmolekülorbitale die Reaktivität beeinflussen, siehe: a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Press, New York, **1989**; b) R. G. Pearson, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, 255, 261.
- [32] M. Mediati, G. N. Tachibana, C. M. Jensen, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3.
- [33] a) E. Clot, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3592; b) B. E. Hauger, D. Gusev, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 208.
- [34] Ab-initio-Rechnungen für $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PH}_3)_2]$ zufolge liegt die T_H -Form, obwohl sie keine Minimumstruktur ist, energetisch nur wenig höher als das trigonal-bipyramidale Y_X -Minimum. Für die andere quadratisch-planare Alternative T_X ergab sich eine viel höhere Energie: A. Albinati, V. I. Bakumtsov, K. G. Caulton, E. Clot, J. Eckert, O. Eisenstein, D. G. Gusev, V. V. Grushin, B. E. Hauger, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, T. J. O'Loughlin, M. Pelissier, J. S. Ricci, M. P. Sigalas, A. B. Vymenits, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7300.
- [35] a) I. E.-I. Rachidi, O. Eisenstein, Y. Jean, *New J. Chem.* **1990**, 14, 671; b) Y. Jean, O. Eisenstein, M. Pelisser, *Organometallics* **1992**, 11, 729; c) M. D. Fryzuk, P. MacNeil, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6414.
- [36] T. Hascall, D. Rabinovich, V. J. Murphy, M. D. Beachy, R. A. Friesner, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11402.
- [37] A. C. Cooper, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1998**, 473.
- [38] P. Bergamini, E. Costa, C. Ganter, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 861.
- [39] S.-i. Aizawa, T. Iida, S. Funahashi, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5136.
- [40] R. A. Widenhoefer, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, 15, 2755.
- [41] a) R. A. Widenhoefer, A. H. Zhong, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1996**, 15, 2745; b) M. A. Bennett, P. A. Longstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6266.
- [42] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2445.
- [43] Diese Chemie wurde im Zusammenhang mit ortsselektiven Protonierungen in einem Übersichtsartikel beschrieben: R. Kuhlman, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 167, 205.
- [44] E. Peris, J. C. Lee, Jr., J. R. Rambo, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3485.
- [45] Siehe z.B.: a) M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, L. A. Oro, E. Onate, N. Ruiz, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 787; b) Lit. [34]; c) V. J. Murphy, T. Haskall, J. Y. Chen, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7428; d) K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2001**, 20, 1047.
- [46] R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 51, zit. Lit.
- [47] J. F. Fauvarque, F. Pfluger, M. Troupel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 419.
- [48] Der Einfluss von Iodidionen konnte elektrochemisch nicht untersucht werden, da ihre Oxidationswelle durch diejenige von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ überlagert ist.
- [49] Die Koordination von Halogeniden an Pd^0 , das durch Reduktion von $[\text{PdX}_2\text{L}_2]$ -Komplexen erhalten wurde, zur Bildung anionischer Komplexe wurde zuerst von Negishi vorgeschlagen: a) E. Negishi, T. Takahashi, K. Akiyoshi, *J. Org. Chem. Commun.* **1986**, 1338; Arbeiten zum Mechanismus: b) C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, C41; c) C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8375; d) C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9531; e) C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, 14, 5605; Übersichtsartikel: f) C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 254; g) C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 314.
- [50] Die folgenden Mechanismen wurden hierzu vorgeschlagen: 1) ein doppelter Austausch mit dem Ersatz einer X^- -Gruppe durch das Phosphan unter Bildung einer kationischen Zwischenstufe, an die sich der Ersatz eines neutralen Liganden durch X^- unter Rückbildung des vierfach koordinierten Komplexes anschließt,^[50a-e] 2) eine Pseudorotation an einer fünffach koordinierten Zwischenstufe,^[50f-i] 3) der stufenweiser Austausch eines neutralen Liganden durch einen neutralen Liganden^[50j] und 4) eine Dissoziation über eine dreifach koordinierte Zwischenstufe.^[50k] a) H. D. K. Drew, G. H. Wyatt, *J. Chem. Soc.* **1934**, 56; b) L. Cattalini, M. Martelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 312; c) D. G. Cooper, J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1102; d) D. G. Cooper, J. Powell, *Can. J. Chem.* **1974**, 51, 1634; e) J. Powell, D. G. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 749; f) P. Haake, R. M. Pfeiffer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1330; g) P. Haake, R. M. Pfeiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4996; h) P. Haake, R. M. Pfeiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5243; i) W. J. Louw, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2147; j) D. A. Redfield, J. H. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6219; k) G. Faraone, U. Ricevuto, R. Romeo, M. Trozzi, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1877.
- [51] Übersichtsartikel: G. K. Anderson, R. J. Cross, *J. Chem. Soc. Rev.* **1980**, 9, 185.
- [52] R. Favez, R. Roulet, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1356.
- [53] a) J. W. Collier, F. G. Mann, D. G. Watson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1803; b) K. M. Chui, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1979; c) W. J. Louw, D. J. A. de Waal, G. J. Kruger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2364.
- [54] M. Bressan, P. Rigo, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 38.
- [55] B. B. Chastain, E. A. Rick, R. L. Pruett, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3994.
- [56] Allgemeiner Übersichtsartikel mit experimentellen Belegen für die wichtigsten dynamischen Prozesse: K. Vrieze in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Hrsg.: L. M. Jackman, F. A. Cotton), Academic Press, New York, **1975**.
- [57] Crociani et al. berichteten, dass Chlorid die scheinbare Rotation beschleunigt, ohne dass der zweizählige Ligand ausgetauscht wird: a) B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 127, 169; siehe auch: b) M. P. T. Sjogren, S. Hansson, B. Åkermark, A. Vitagliano, *Organometallics* **1994**, 13, 1963; zum Einfluss von Halogenidadditiven auf die *syn-anti*-Isomerisierung siehe: c) S. Hansson, P.-O. Norrby, M. P. T. Sjogren, B. Åkermark, M. E. Cucciolito, F. Giordano, A. Vitagliano, *Organometallics* **1993**, 12, 4940; zum Mechanismus der scheinbaren Rotation und der Rolle

- der Halogenide siehe: d) A. Gogoll, J. Ornebro, H. Grennberg, J. E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3631.
- [58] A. Vitagliano, B. Åkermark, B. Hansson, S. Hansson, *Organometallics* **1991**, *10*, 2592.
- [59] a) J. W. Faller, M. E. Thomsen, M. J. Mattina, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2642; b) J. W. Faller, M. T. Tully, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2676.
- [60] Pseudorotation wurde ebenfalls als Mechanismus für die scheinbare Rotation in diesen Komplexen vorgeschlagen.^[57c] Der Mechanismus mit dem Bruch einer Pd-N-Bindung, an den sich eine Umlagerung und dann eine Rekombination anschließen, wurde erstmals von Pregosin et al. vorgeschlagen: a) A. Albinati, R. W. Kunz, C. J. Ammann, P. Pregosin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1800; b) A. Albinati, C. J. Ammann, P. S. Pregosin, H. Ruegger, *Organometallics* **1990**, *9*, 1826.
- [61] Übersichtsartikel zu Allyl-Aminierungen: M. Johannsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689, zit. Lit.; zur allgemeinen Chemie von Palladium siehe: J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysis*, Wiley, Toronto, **1995**.
- [62] a) J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4387; b) J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 144; c) B. M. Trost, T. J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 292.
- [63] Übersichtsartikel zu den Prozessen, die bei asymmetrischen Allyl-Alkylierungen ablaufen: a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395, zit. Lit.; b) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 355; c) A. Pfaltz, M. Lautens in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. II* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, New York, **1999**, S. 833.
- [64] Arbeiten zur Regioselektivität: Mo: a) B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1469; b) D. Dvorak, I. Stary, P. Kocovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 897; W: c) B. M. Trost, G. B. Tometzki, M.-H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2176; Ir: d) R. Takeuchi, M. Kashio, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 263; Rh: e) P. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5581; Ru: f) T. Kondo, H. Ono, N. Satake, T.-a. Mitsudo, Y. Watanabe, *Organometallics* **1995**, *14*, 1945; Fe: g) Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 974.
- [65] Arbeiten zu enantioselektiven Varianten: Mo: a) B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104; b) B. M. Trost, S. Hildebrand, K. Dogra, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10416; W: c) G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 462; Ir: d) J. P. Janssen, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8025.
- [66] Allgemeine Diskussion zum Curtin-Hammett-Prinzip: J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 83.
- [67] Beispiel für Curtin-Hammett-Bedingungen in der π -Allylpalladium-Chemie: D. A. Evans, K. R. Campos, J. S. Tedrow, F. E. Michael, M. R. Gagné, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7905.
- [68] M. Bovens, A. Togni, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C28.
- [69] a) A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031; b) U. Burckhardt, V. Gramlich, P. Hofmann, R. Nesper, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, A. Togni, *Organometallics* **1996**, *15*, 3496.
- [70] Es ist möglich, dass bei den katalytischen Reaktionen Ethoxid oder EtO_2CO^- als Liganden ähnlich wie ein Halogenidadditiv wirken und damit einen Weg für die Isomerisierung der π -Allyl-Zwischenstufen eröffnen. Gibt man PF_6^- im Überschuss zu, können diese Liganden aus der Koordinationssphäre verdrängt werden, wodurch sich die Isomerisierungsgeschwindigkeit verringert.
- [71] U. Burckhardt, M. Baumann, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 155.
- [72] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4545.
- [73] a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518; b) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581; c) R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.
- [74] a) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379; b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009; c) T. Jeffery in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, Greenwich, **1996**, *3*, 447; d) S. E. Gibson, R. J. Middleton, *Contemp. Org. Synth.* **1996**, *3*, 447; e) S. Brase, A. de Meijere in *Metal-Catalyzed Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. 3.
- [75] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**.
- [76] R. F. Heck, *Org. React. (N.Y.)* **1982**, *27*, 345.
- [77] a) Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4738; b) N. E. Carpenter, D. J. Kucera, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5846.
- [78] Übersichtsartikel zu enantioselektiven Heck-Reaktionen: a) M. Shibasaki, E. M. Vogl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 1; b) M. Shibasaki in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, Greenwich, **1996**, *3*, 119; c) M. Shibasaki, C. J. D. Boden, A. Kojima, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7371.
- [79] Über den genauen Mechanismus dieser Reaktion wird weiterhin spekuliert, der heute noch immer favorisierte Ablauf ist 1991 vorgeschlagen worden: a) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417; b) W. Cabri, I. Candiani, S. DeBernardinis, F. Francalanci, S. Penco, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5796; c) Übersichtsartikel: W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2.
- [80] Siehe Lit. [78a].
- [81] a) Erste Untersuchungen: A. Ashimori, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4571. b) Die erste Mitteilung darüber findet sich in: L. E. Overman, D. J. Poon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 518; c) A. Ashimori, T. Matsuura, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6469; d) A. Ashimori, B. Bachand, M. A. Calter, S. P. Govek, L. E. Overman, D. J. Poon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6488.
- [82] a) R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 219; b) siehe Lit. [10].
- [83] a) D. L. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2079; b) E. G. Samsel, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5505.
- [84] M. Hatano, M. Terada, K. Mikami, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 249.
- [85] a) M. Lautens, K. Fagnou, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5650; b) M. Lautens, K. Fagnou, M. Taylor, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1677.
- [86] K. Fagnou, M. Lautens, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2319.
- [87] M. Lautens, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7170.
- [88] a) F. Spindler, B. Pugin, H. U. Blaser, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 558; b) Y. Ng, C. Chen, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9400.
- [89] a) H.-U. Blaser, H.-P. Buser, H.-P. Jalett, B. Pugin, F. Spindler, *Synlett* **1999**, 867; b) H.-U. Blaser, H.-P. Buser, K. Coers, R. Hanreich, H.-P. Jalett, E. Jelsch, B. Pugin, H.-D. Schneider, F. Spindler, A. Wegmann, *Chimia* **1999**, *53*, 275.
- [90] G.-J. Kang, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, J. P. Kutney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1466.
- [91] Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1100.
- [92] D. P. Riley, R. E. Schmate, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5187.
- [93] N. M. Doherty, N. W. Hoffman, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553.
- [94] B. L. Pagenkopf, E. M. Carreira, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3437.
- [95] P. Knochel, J. J. A. Perea, P. Jones, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8275.
- [96] R. O. Duthaler, A. Hafner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *107*, 43.
- [97] D. R. Gauthier, Jr., E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2363.
- [98] a) T. Hayashi, Y. Matsumoto, T. Kiyoi, Y. Ito, S. Kohra, Y. Tominaga, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5667; b) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 257; c) M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, M. Hada, M. Izawa, J. Ushio, *Chem. Lett.* **1991**, 387.
- [99] B. L. Pagenkopf, E. M. Carreira, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9593.
- [100] T. Ooi, N. Kagoshima, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5754.
- [101] R. Dorta, P. Egli, F. Zurcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857.
- [102] a) J. E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 335; b) J. E. Bäckvall, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1669; c) J. E. Bäckvall, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4959; d) J. E. Bäckvall, R. E. Nordberg, J. E. Nystrom, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1617; e) J. E. Bäckvall, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1987**, *4*, 665; f) J. E. Bäckvall, S. E. Bystrom, R. E. Nordberg, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4619.

- [103] Analoge dirigierende Effekte traten auch in anderen Systemen auf: a) J. P. Genet, F. Piau, J. Ficini, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3183; b) J. P. Genet, M. Balabane, F. Charbonnier, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5027; c) B. Åkermark, A. Ljungqvist, M. Panunzio, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1055; d) B. M. Trost, G. A. Molander, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5969; e) J. Tsuji, H. Kataoka, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2575.
- [104] J. E. Bäckvall, P. G. Andersson, J. O. Vagberg, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 137.
- [105] Z. Wang, Z. Zhang, X. Lu, *Organometallics* **2000**, 19, 775.
- [106] Z. Wang, X. Lu, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2254.
- [107] Z. Wang, X. Lu, A. Lei, Z. Zhang, *J. Org. Chem.* **1988**, 63, 3806.
- [108] Neuere Übersichtsartikel: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012; c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413.
- [109] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- [110] a) J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3153; b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953; c) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247; d) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Perterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674; e) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gliech, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 18, 2416.
- [111] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543.
- [112] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887.
- [113] A. C. Cooper, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 41.
- [114] a) J. F. Fauvarque, A. Jutand, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1976**, 765; b) J. F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 132, C17; c) J. F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 177, 273; d) J. F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 109.