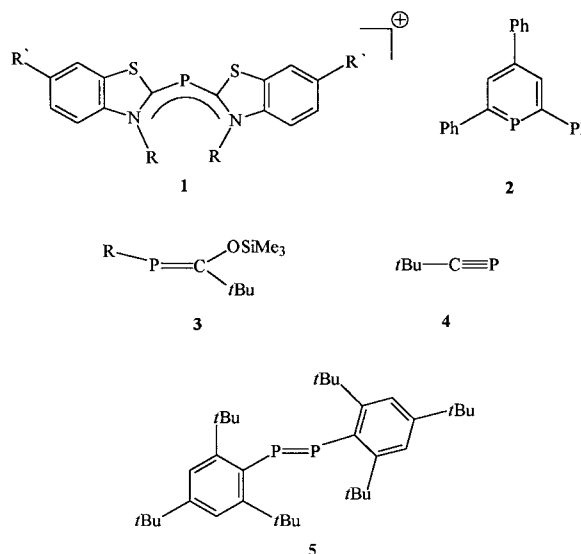


Phosphorheterocyclen: von Laborkuriositäten zu Liganden in hocheffizienten Katalysatoren

Lothar Weber*

Abstract: Phosphabenzole und Phosphaferrocene gehören zu den ersten Verbindungen mit P-C-Mehrfachbindungen. Dreißig Jahre war ihre Chemie mehr oder weniger eine Domäne der Grundlagenforschung, doch kürzlich wurde über einige ungewöhnliche Ergebnisse bezüglich der Katalysatoreigenschaften von Metallkomplexen mit Phosphabenzol- und Phosphaferrocenliganden berichtet. Phosphabenzol-Rhodium-Systeme scheinen bei der Hydroformylierung von terminalen wie internen Olefinen den herkömmlichen Katalysatoren überlegen zu sein. Andererseits zeigen planar-chirale Phosphaferrocene hervorragende Ergebnisse als Steuerliganden bei enantioselektiven Synthesen.



1. Einleitung

Der Phosphor nimmt wie kaum ein anderes Element eine Schlüsselrolle bei der Entwicklung der Hauptgruppenchemie ein. Meilensteine in der Chemie niederkoordinierter Phosphorverbindungen waren die Entdeckung der Phosphamethincyanin-Kationen **1** durch Dimroth et al.,^[1] des ersten Phosphabenzol-Derivats **2** durch Märkl^[2] sowie der ersten acyclischen Phosphaalkene **3**^[3] und Phosphaalkine **4**^[4] durch Becker et al. und des ersten Diphosphens **5** durch Yoshifuji et al.^[5]

Diese Verbindungen wurden zunächst als Laborkuriositäten betrachtet. Ihre Chemie mutete „exotisch“ an und wurde Grundlagenforschern und Theoretikern als Domäne überlassen.^[6] Hier hat sich jedoch in den letzten Jahren ein bemerkenswerter Wandel vollzogen: Einige von ihnen, wie etwa die Phosphabenzole und Phosphaferrocene, haben sich als vielseitige Komplexliganden erwiesen. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Stickstoffanaloga und klassischen tertiären Phosphanen durch ihren deutlich stärkeren

π -Acceptorcharakter, der sie zur Koordination an elektronenreiche, niedervalente Metallzentren prädestiniert und für die homogene Komplexkatalyse relevant werden lässt. Dieser Kurzaufsatz soll einen Überblick über den aktuellen Stand dieses noch jungen Arbeitsgebiets geben. Als Organisationschema soll hierbei der jeweilige Reaktionstyp und weniger der Typ des Katalysators oder des Steuerliganden dienen.

2. Hydroformylierungen

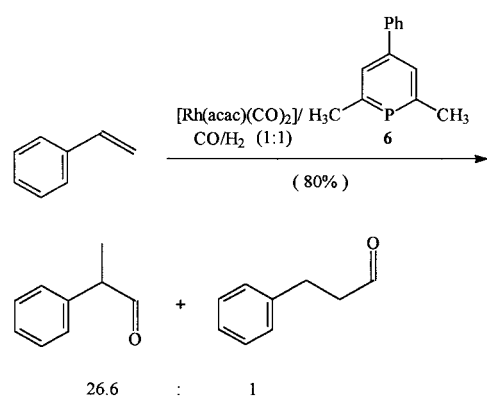
Die Hydroformylierung hat sich seit ihrer Entdeckung im Jahr 1938 durch Roelen zu einem der wichtigsten Prozesse der homogenen Komplexkatalyse entwickelt.^[7] Doch selbst nach mehr als 60 Jahren intensiver Erforschung dieser Reaktion unter verschiedensten Aspekten bleibt die gleichzeitige Kontrolle von Reaktivität und Selektivität eine Herausforderung. Ein bislang noch nicht befriedigend gelöstes Problem ist die Hydroformylierung interner und höher substituierter Olefine, was sowohl aus der Sicht der Grundlagenforschung wie auch des industriellen Nutzens von beachtlichem Interesse ist.

Bei der Hydroformylierung spielen Rhodium-Phosphan-Komplexe seit ihrer Entdeckung durch Wilkinson et al. eine herausragende Rolle.^[8] Eingehendere Studien haben gezeigt,

[*] Prof. Dr. L. Weber
Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld
Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6146
E-mail: lothar.weber@uni-bielefeld.de

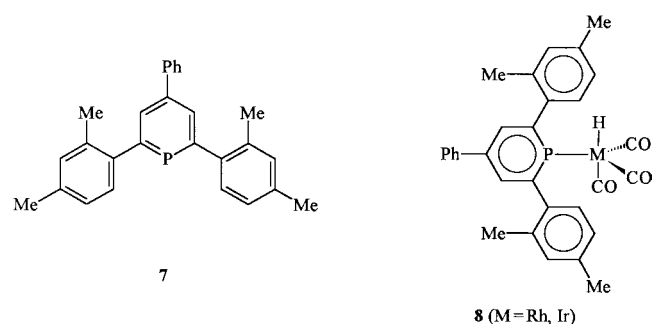
dass σ -Donorliganden die Reaktion stark hemmen oder sogar zum völligen Stillstand bringen, während stärkere π -Akzeptorliganden wie Phosphite zu aktiveren und auch selektiveren Hydroformylierungskatalysatoren geführt haben.^[9–13]

Mehrere Phosphabenzole^[2, 14] wurden kürzlich von Breit et al. systematisch auf ihre Eignung als Steuerliganden bei der Hydroformylierung getestet.^[15] Das π -Akzeptorvermögen von Phosphabenzolen liegt zwischen dem von Triphenylphosphan und von Phosphiten. Bei der regioselektiven Hydroformylierung von Styrol hat der Rh-Katalysator mit dem Phosphabenzol **6** als Ligand bei hervorragender Verzweigt-zu-linear-Selektivität eine mehr als doppelt so hohe Aktivität ergeben als das Rh-PPh₃-Katalysatorsystem, das in der Industrie eingesetzt wird (Schema 1).



Schema 1. Hydroformylierung von Styrol. acac = Acetylacetonat.

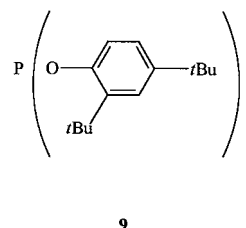
Durch NMR-Experimente an Mischungen der Metallkomplex-Vorstufe und des Phosphabenzols **7** unter 4.06×10^4 kPa Synthesegas wurden trigonal-bipyramidale η^1 -Monophosphabenzol-Komplexe vom Typ **8** als katalytisch aktive Spezies identifiziert.



Die Katalysatorleistung des Liganden wird von sterischen Gegebenheiten bestimmt. So führt der Wechsel vom *o,o'*-Dimethylderivat **6** zum Liganden **7** bei der Hydroformylierung von 1-Octen zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf das Fünffache. Die Reaktion wurde bei 90 °C und 1×10^3 kPa (CO/H₂ 1:1) durchgeführt. Nach 30 min war ein 1-Octenumsatz von 78 % erreicht, wobei sich neben Aldehyden auch 20 % interne Octene gebildet hatten. Nach weiteren 30 min nahm deren Anteil zu Gunsten von 2-Ethylheptanal und 2-Propylhexanal ab. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 130 °C und des Synthesegasdrucks auf

4×10^3 kPa wird die Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF) für die Aldehydbildung auf den achtfachen Wert gesteigert. Sämtliches 1-Octen war nach 50 min und sämtliche Alkene waren nach 60 min hydroformyliert. Mit **7** liegt also ein Steuerligand vor, der auch die Hydroformylierung interner und höher substituierter Alkene ermöglicht.

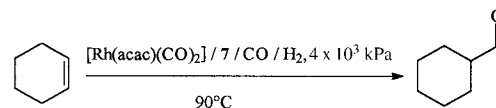
Das industrielle Standard-Katalysatorsystem Triphenylphosphan/Rhodium zeigt gegenüber internen Olefinen unbefriedigend niedrige Aktivitäten. Der Ersatz von PPh₃ durch sperrige Phosphite wie **9** verhalf hier zu einem ersten Durchbruch.^[10, 16] Der extrem hohen katalytischen Aktivität solcher Phosphite stehen jedoch ihre Hydrolyseempfindlichkeit und die Neigung zu Abbaureaktionen nachteilig gegenüber.



Die Hydroformylierung von Cyclohexen bei 90 °C und 2×10^3 kPa wurde als Testreaktion für die Katalysatoren mit **2** und **9** als Steuerliganden ausgewählt.

Nach 1 h wurden für beide Systeme Umsätze von ca. 28 % und Umsatzfrequenzen von ca. 215 mol Alken pro mol Katalysator und Stunde erzielt.^[15b] Ein entscheidender Vorteil ist die erstaunliche Stabilität des Phosphabenzol-Rhodium-Katalysators, der nach beendeter Reaktion mindestens zweimal wiederverwendet werden kann, ohne etwas von seiner Aktivität einzubüßen.

Cyclohexen als internes Alken wurde ebenfalls mit dem Katalysatorsystem Rh/**7** bei 90 °C und 4×10^3 kPa Synthesegas hydroformyliert, wobei Cyclohexancarbaldehyd mit einer Aldehyd-Selektivität von über 99 % entstand (Schema 2). Die Reaktionskinetik 1. Ordnung bezogen auf das Alken ist mit der Komplexbildung des Substrats im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vereinbar.^[15d]

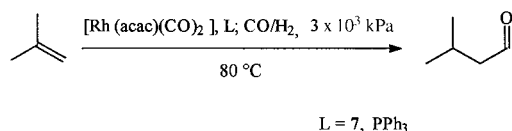


Schema 2. Hydroformylierung von Cyclohexen.

Auch acyclische interne Alkene, z. B. ein *E/Z*-Gemisch von 2-Octen (77:23), ließen sich mit dem Katalysatorsystem aus [Rh(acac)(CO)₂] und Phosphabenzol **7** hydroformylieren. Die Umsetzung lieferte unter anderem auch 24 % *n*-Nonanal. Dies lässt darauf schließen, dass 33 % des eingesetzten 2-Octens vor der Hydroformylierung zunächst zu 1-Octen isomerisiert wurden. Mit dem Industriekatalysator auf der Basis Rh/PPh₃ wurden 36 % der Octene nicht hydroformyliert, und *n*-Nonanal wurde nur zu 5 % gebildet.

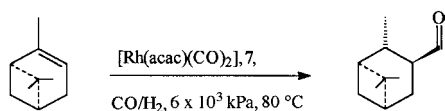
Auch bei der Hydroformylierung von 2-Methylpropen, bei der nach 4 h bei 80 °C Aldehyd- und Regioselektivitäten größer als 99 % erzielt wurden (Schema 3), zeigt sich deutlich die Überlegenheit des Phosphabenzol-Rhodium-Katalysators gegenüber dem Standardkatalysator (Rh/PPh₃).

Trisubstituierte Alkene wie etwa α -Pinen werden vom Rh-PPh₃-Katalysator überhaupt nicht mehr hydroformyliert, doch von dem Breit'schen Phosphabenzol-Rh-System wird



Schema 3. Hydroformylierung von 2-Methylpropen.

α -Pinen glatt in den entsprechenden Aldehyd überführt. Die Aldehydselektivität beträgt dabei 99 %, während Regio- und Diastereoselektivitäten von 90 % beobachtet werden (Schema 4).^[15d]

Schema 4. Hydroformylierung von α -Pinen.

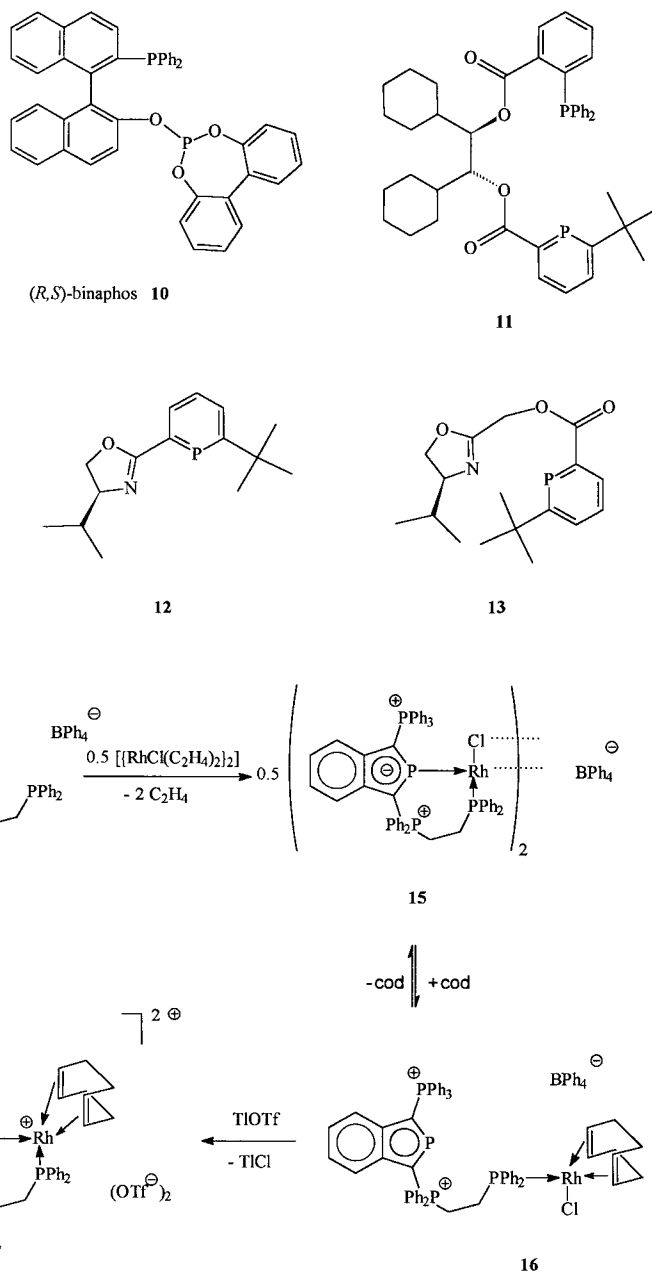
Tetramethylethylen wird unter relativ milden Bedingungen (100 °C, 6×10^3 kPa Synthesegas) von dem hier diskutierten Rhodiumkatalysator mit **7** als Steuerliganden sauber in 3,4-Dimethylpentanal überführt, was auf eine Alkenisomerisierung mit nachfolgender regioselektiver Hydroformylierung schließen lässt.^[15d]

Der bisher selektivste Ligand für die Hydroformylierung ist das von Takaya et al. entwickelte binaphos **10**. Bei diesem zweizähligen Chelatliganden unterscheiden sich beide Donorfunktionen in ihrem σ -Donor/ π -Acceptorverhalten.^[17] Es lag also nahe, die katalytische Leistungsfähigkeit von 2,6-disubstituierten Phosphabenzolen zu steigern, in dem man sie zu zweizähligen Chelatliganden wie **11–13** umkonstruiert.

Die Liganden **11–13** wurden im Verhältnis 2:1 mit $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ in Toluol kombiniert und dieses System als Katalysator für die Hydroformylierung von Styrol bei 20 °C und 5×10^3 kPa H_2/CO getestet. Mit **11** als Ligand wurde nach 22 h ein Umsatz von 42 % bei einer guten Regioselektivität (2-Phenylpropanal:3-Phenylpropanal 21.4:1) erzielt. Ein deutlich besserer Umsatz wurde mit **13** (98 %) bei vergleichbarer Regioselektivität beobachtet. Demgegenüber brachte die Reaktion mit **6** als Steuerligand nur 5 % Umsatz, wobei ausschließlich 2-Phenylpropanal entstand.^[15a]

In einer Studie zum Koordinationsverhalten des Bisphosphoniobenzophospholid-Kations **14** wurde eine Reihe von Rhodiumkomplexen hergestellt und deren Brauchbarkeit als Hydroformylierungskatalysatoren untersucht.^[18]

Hierzu wurde 1-Hexen bei 20 °C und 4×10^3 kPa Synthesegas in Gegenwart katalytischer Mengen an **15** oder **17** umgesetzt. Nach 24 h wurden Umsätze von 85 bzw. 27 % mit TON von 850 bzw. 270 mol Aldehyd pro mol Katalysator bestimmt. Die Aktivität von **15** ist höher als die des Standardsystems $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{PPh}_3$ und lässt sich mit der von Breits Phosphabenzol-Rhodium-Katalysatoren vergleichen



Schema 5. Synthese von Benzophospholid-Rhodium-Komplexen. cod = (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien, OTf = Trifluormethansulfonat (Triflat).

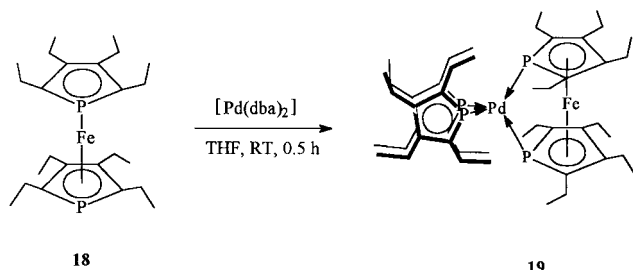
(Schema 5). Das Verhältnis von linearen zu verzweigten Aldehyden von 1.6 bzw. 2.7 für die Katalysatoren **15** und **17** ist jedoch unbefriedigend.

3. Kupplungsreaktionen

3.1. Suzuki-Kupplung

1,1'-Diphosphaferrocene können in Übergangsmetallkomplexen prinzipiell als Chelat- oder Brückenliganden fungieren. Beide Koordinationsmodi sind in Palladiumkomplexen realisiert, die ihrerseits bei Kupplungsreaktionen hervor-

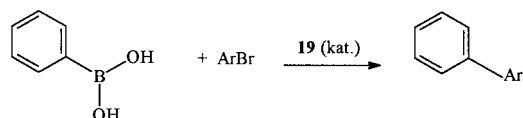
gende Katalysatoreigenschaften aufweisen. Die Reaktion von zwei Äquivalenten des Octaethyldiphosphaferrocens **18** mit Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) führte unter Ligandenverdrängung zum Komplex **19** (Schema 6). Laut Röntgenstrukturanalyse ist dessen Pd-Atom nahezu tetraedrisch



Schema 6. Synthese von **19**. dba = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone.

koordiniert. Die Pd-P-Bindungen sind mit 2.3815(6) bzw. 2.3852(6) Å recht lang, was möglicherweise auf den sphärischen Charakter der freien Elektronenpaare (3s) an den Phosphoratomen zurückzuführen ist. Der hemilabile Ligand **18** wird durch zweizählige Diphosphane wie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 2, 3$) unter milden Bedingungen quantitativ verdrängt.^[19]

Der Komplex **19** ist ein sehr effizienter Katalysator für die Suzuki-Kupplungsreaktion von Phenylboronsäure mit verschiedenen Arylbromiden in siedendem Toluol und in Gegenwart von K_2CO_3 als Base (Schema 7). Mit 4-Bromacetophenon und 1×10^{-4} Mol-% Katalysator wurde nach 1 h ein



Ar = 4-MeC(O)C₆H₄; 3-Thienyl, 2-MeOC₆H₄, Ph

Schema 7. Suzuki-Kupplung mit **19** als Katalysator.

Umsatz von 77 % bei einer Umsatzzahl (turnover number, TON) von 7.7×10^5 mol Produkt pro mol Pd erzielt. Nach 20 h Reaktionsdauer war der Umsatz praktisch quantitativ ($\text{TON} = 9.8 \times 10^5$). Ebenfalls sehr gute Ergebnisse lieferten die drei weiteren hier getesteten Arylbromide, wobei allerdings 5×10^{-3} Mol-% Katalysator eingesetzt und nach 1 h geringere Umsatzzahlen (13400–16000) beobachtet wurden.

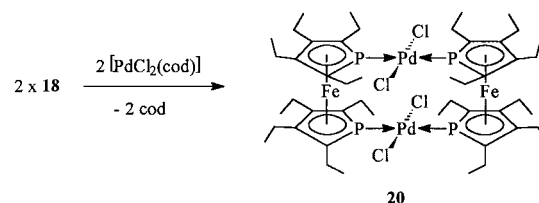
Zwar wird mit **19** bei der Pd-katalysierten Suzuki-Reaktion nicht die Effektivität von Buchwalds Katalysator (*o*-(Di-*tert*-butylphosphanyl)biphenyl/Pd(OAc)₂) erreicht ($\text{TON} = 9.1 \times 10^7$, 24 h Erhitzen),^[20] doch ist der Komplex **19** gut mit der Leistungsfähigkeit des bislang zweitbesten Katalysators, eines orthopalladierten Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphits ($\text{TON} = 8.7 \times 10^5$, nach 1 h Reaktionszeit), vergleichbar.^[21]

3.2. Miyaura-Kupplung

Klassische Synthesen von Boronsäureestern basieren auf der Umsetzung von Grignard-Reagentien oder Lithiumorga-

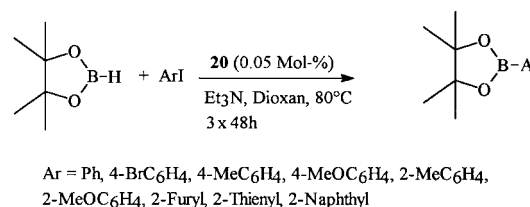
nylen mit Borverbindungen. Basenempfindliche funktionelle Gruppen werden hierbei in der Regel nicht toleriert. Eine Alternative bietet die Pd-katalysierte Kreuzkupplung von Tetraalkoxydiboranen(4) oder Dialkoxyboranen mit Arylhalogeniden.^[22] Diese so genannte Miyaura-Kupplung erfordert jedoch relativ hohe Katalysatormengen (1–5 Mol-%) und würde an Attraktivität gewinnen, wenn es gelänge, die Katalysatormenge zu reduzieren.

Ein Schritt in diese Richtung wurde mit dem dimeren Palladium(II)-Komplex **20** getan, der aus der Reaktion äquimolarer Mengen an Diphosphaferrocen **18** und $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ resultiert (Schema 8). Mit dem Katalysator **20** (nur



Schema 8. Synthese von **20**.

0.05 Mol-%) wurde die Miyaura-Kupplung von Aryliodiden und Pinacolboran im Molverhältnis 1:1.5 in Gegenwart von 3 Äquivalenten Triethylamin in Dioxan bei 80 °C durchgeführt. Die Reaktion dauerte 48 h und konnte zweimal ohne Aufarbeitung wiederholt werden. Die exzellenten Ausbeuten an Arylboronsäureester (86–98 %) und die Umsatzzahlen bis 2966 mol Produkt pro mol Pd, die herkömmliche Katalysatoren um zwei Größenordnungen übertreffen, unterstreichen den Wert von **20** als Katalysator (Schema 9). Es wird vermutet, dass die reaktive Spezies ein Octaethyldiphosphaferrocen-Pd⁰-Komplex mit 12 oder 14 Valenzelektronen ist, der aus **20** durch Dissoziation und Reduktion hervorgeht.^[23]

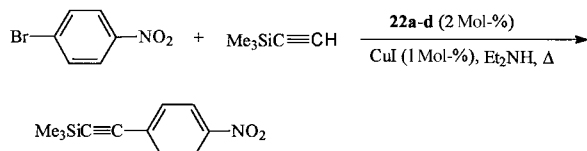
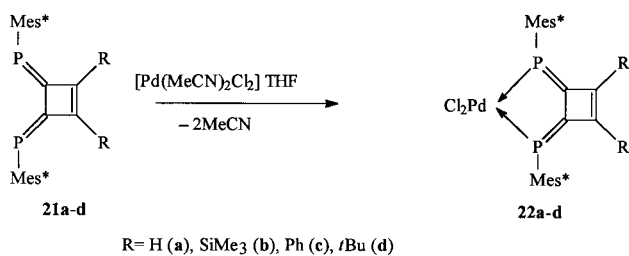


Schema 9. Miyaura-Kupplung mit **20** als Katalysator.

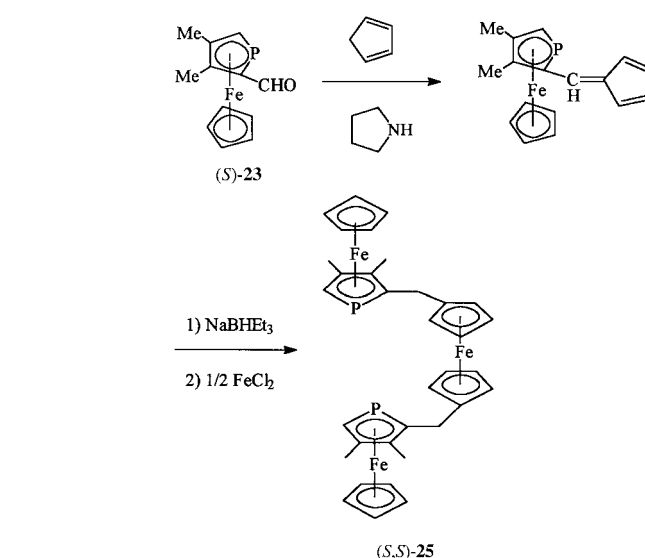
3.3. Sonogashira-Kupplung

Yoshifuji et al. haben die Dichloropalladium(II)-Komplexe **22** mit sterisch anspruchsvollen Diphosphinidencyclobuten-Liganden synthetisiert und ihre Eignung als Katalysatoren bei der Sonogashira-Kupplung von *p*-Bromnitrobenzol mit Trimethylsilylacetylen untersucht (Schema 10).^[24]

Die Ausbeuten am Kupplungsprodukt betrugen nach 2–7 h Erhitzen unter Rückfluss 69–77 %. Bei Raumtemperatur waren die Ausbeuten allerdings schlecht, was bei Verwendung von $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ als Katalysator nicht der Fall ist. Hiermit wurde nach vierstündiger Reaktionsdauer eine Produktausbeute von 91 % erzielt.^[24]



Schema 10. Synthese von **22a-d** und Sonigashira-Kupplung mit diesen Komplexen. Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl.

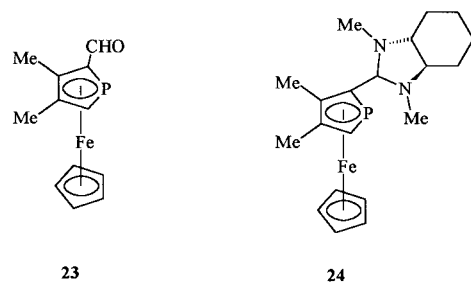


Schema 11. Synthese von **(S,S)-25**.

4. Asymmetrische Synthesen

Chiralität, die auf der π -Koordination eines prochiralen Liganden an ein Metall beruht, wird üblicherweise zur „planaren Chiralität“ gerechnet. Ist der π -Ligand dabei ein Ring mit einem oder mehreren Donoratomen, so sind solche „planar-chiralen“ Heterocyklen prinzipiell zur asymmetrischen Katalyse befähigt.^[25]

Die ersten planar-chiralen Chelatliganden auf Phosphaferrocen-Basis wurden kürzlich in den Arbeitsgruppen von Ganter^[26] und Fu^[27] synthetisiert. Der Schlüsselschritt in Ganters Arbeiten bestand in der Trennung der beiden enantiomeren Aldehyde **23** über die säulenchromatographische Trennung der diastereomeren Aminale **24**. Ausgehend

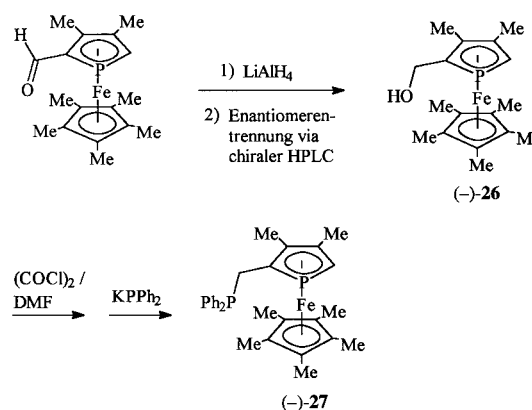


vom enantiomerenreinen Aldehyd **(S)-23** wurde in drei Reaktionsschritten das enantiomerenreine 1,1-Bis(phosphaferrocenyl)ferrocen **(S,S)-25** synthetisiert^[26c] (Schema 11).

Fu et al. synthetisierten das chirale 2-Phosphanylmethylphosphaferrocen **27** aus dem chiralen Alkohol **26** durch Chlorierung und nachfolgende Substitution. Die vorhergehende Enantiomeren-trennung von racemischem **26** erfolgte durch HPLC an chiraler stationärer Phase (Schema 12).^[27]

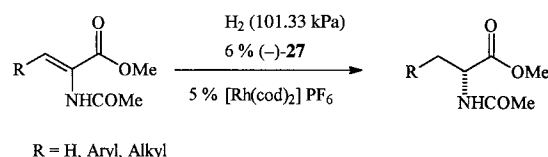
4.1. Hydrierungen

Der planar-chirale Ligand **(-)-27** bildet in Kombination mit $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$ ein leistungsfähiges Katalysatorsystem, das



Schema 12. Synthese von **(-)-27**.

bei der asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminosäuremethylestern in Ethanol die entsprechenden Aminosäure-derivate in Ausbeuten von 92–100 % und mit Enantiomeren-überschüssen von 79–96 % liefert (Schema 13).^[27]

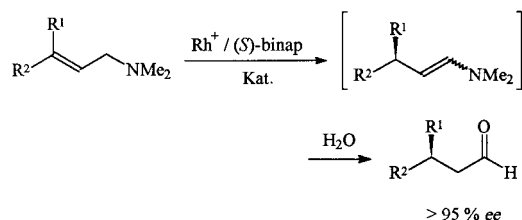


Schema 13. Asymmetrische Hydrierung von geschützten Dehydroaminosäuremethylestern mit einem $\text{Rh}/(-)\text{-27}$ -Katalysator.

4.2. Enantioselektive Isomerisierung von Allylalkoholen zu Aldehyden

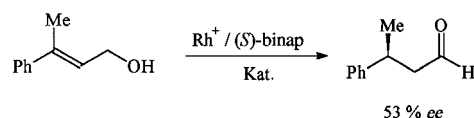
Die von einem Rh^+ /binap-Komplex katalysierte enantioselektive Isomerisierung von Allylaminen ist eine der bemerkenswertesten Prozesse in der asymmetrischen Katalyse (Schema 14).^[28]

Bei der analogen Isomerisierung der leicht zugänglichen Allylalkohole zu chiralen Aldehyden, einer präparativ wert-



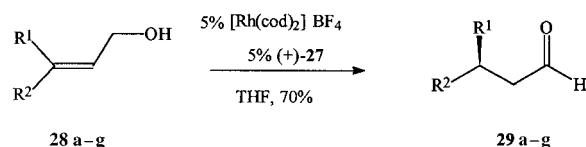
Schema 14. Enantioselective Isomerisierung von Allylaminen mit anschließender Hydrolyse zu Aldehyden.

vollen chemischen Transformation, war ein vergleichbarer Erfolg leider nicht zu verzeichnen. Die mit dem $\text{Rh}^+/(S)\text{-binap}$ -System katalysierte Isomerisierung von 3-Methylzimt-alkohol erbrachte mäßige Ausbeuten (47 %) und einen Enantiomerenüberschuss von lediglich 53 % (Schema 15).^[29]



Schema 15. Isomerisierung von 3-Methylzimtalkohol unter Rh^+/binap -Katalyse.

Mit dem planar-chiralen Phosphaferrocen (+)-**27** haben Fu et al. nun ein Rh^I -Katalysatorsystem entwickelt, das bei der katalytischen asymmetrischen Isomerisierung von (*Z*)-konfigurierten Allylalkoholen zu Aldehyden deutlich höhere Enantioselectivitäten (64–86 % *ee*) und bessere chemische Ausbeuten (55–91 %) garantiert (Schema 16).^[30] Die Bildung von **29 g** (Tabelle 1) zeigt, dass diese Reaktion nicht auf die Gegenwart aromatischer Substituenten an der olefinischen Doppelbindung beschränkt ist.



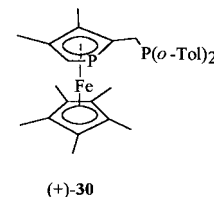
Schema 16. Enantioselective Isomerisierung von (*Z*)-Allylalkoholen **28**, katalysiert durch $\text{Rh}^+/(+)\text{-27}$.

Tabelle 1. Ausbeuten und Enantioselectivitäten bei der Isomerisierung von (*Z*)-Allylalkoholen **28**, katalysiert durch $\text{Rh}^+/(+)\text{-27}$.

28/29	R ¹	R ²	Ausb. [%]	ee [%]
a	Ph	Me	55	64
b	Ph	<i>i</i> Pr	91	83
c	<i>i</i> Pr	Ph	81	78
d	4-ClC ₆ H ₄	<i>i</i> Pr	74	86
e	4-MeC ₆ H ₄	<i>i</i> Pr	64	80
f	4-MeOC ₆ H ₄	<i>i</i> Pr	87	82
g	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Me	75	72

Bemerkenswerterweise ist der Komplex aus $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ und dem Phosphaferrocen **27** nur ein Präkatalysator, der vor dem Einsatz eine Stunde bei Raumtemperatur hydriert wurde, um sämtliches 1,5-Cyclooctadien in Cyclooctan zu verwandeln. Die Leistungsfähigkeit und Enantioselectivität des Katalysators konnte verbessert werden, in dem statt des

planar-chiralen Chelatliganden **27** das Derivat **30** eingesetzt wurde, das statt der Diphenylphosphanylmethyl-Gruppe den sperrigeren Di-*o*-tolylphosphanylmethyl-Substituenten trägt. Die Steigerung der Enantioselectivität bei der Verwendung von (+)-**30** statt (+)-**27** als Präkatalysator wird bei der Isomerisierung von **28 c** zu **29 c** illustriert (vgl. Tabelle 1, Zeile 3). Die Produktausbeute steigt dabei von 81 auf 95 % und der Enantiomerenüberschuss von 78 auf 82 %.^[31]



Eine nochmalige Verbesserung des *ee*-Wertes auf 93 % wird erreicht, wenn die Umlagerung bei 100 °C mit $[\text{Rh}(\text{cod})((+)\text{-30})]\text{BF}_4$ durchgeführt und auf die vorherige Hydrierung verzichtet wird. Generell eignet sich dieser Komplex hervorragend als Katalysator für die asymmetrische Isomerisierung einer ganzen Reihe von Allylalkoholen, wobei hier die Ausbeuten um 3–26 % höher sind. In der Regel übertreffen die Enantiomerenüberschüsse für die *E*-konfigurierten Spezies die der *Z*-Isomere um 7–19 %.

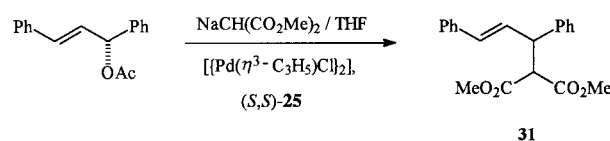
Der Prozess kann auch im Grammmaßstab mit nur 1 Mol-% Katalysator ohne nennenswerte Einbußen in der Ausbeute oder Enantioselectivität durchgeführt werden. Weiter ist bemerkenswert, dass der Katalysator $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{30})]\text{BF}_4$ aus dem Reaktionsgemisch durch Fällen mit *n*-Pentan zu 68 % wiedergewonnen und erneut für die Isomerisierung von **28 c** eingesetzt werden konnte, ohne dass Verluste in Ausbeute oder Enantioselectivität zu beklagen waren.

Mechanistische Untersuchungen haben ergeben, dass die asymmetrischen Isomerisierungen von Allylalkoholen über intramolekulare 1,3-Wasserstoffverschiebungen ablaufen und dass der chirale Katalysator bevorzugt nur eines der beiden enantiotopen Wasserstoffatome der CH_2OH -Funktion aktiviert.^[31]

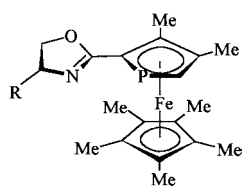
4.3. Allylische Alkylierungen

Das Potential, als chirale Liganden bei asymmetrischen Synthesen zu fungieren, wurde für einige Phosphaferrocene auch am Beispiel der Palladium-katalysierten enantioselectiven allylischen Alkylierung getestet.^[32] Die asymmetrische allylische Alkylierung von racemischem 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat mit Natriumdimethylmalonat zu **31** gelingt in Gegenwart von 1 Mol-% $[(\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl})_2]$ und 2 Mol-% des chiralen Liganden (*S,S*)-**25** in 78 % Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuss von 79 % (Schema 17).^[26c]

Vergleichbar gute Enantioselectivitäten für (*S*)-**31** (79 bzw. 82 % *ee*) bei wesentlich besseren chemischen Ausbeuten (92

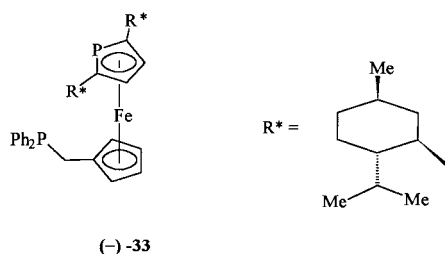


Schema 17. Allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat mit $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, katalysiert durch (*S,S*)-**25**.

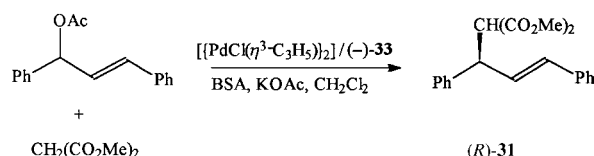
**32 a** ($R = iPr$)**32 b** ($R = tBu$)

bzw. 94 %) wurden bei der Pd-katalysierten allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat mit Dimethylmalonat und den planar-chiralen Phosphaferrrocenyloxazolinen **32a** und **32b** als Steuerliganden erzielt. Dabei wurde gezeigt, dass die planare Chiralität bei der Stereokontrolle dominiert und nicht die Chiralität des Oxazolinfragments.^[33]

Kürzlich berichteten Hayashi et al. über die Synthese des neuartigen Phosphanylphosphaferrrocens (–)-**33**. Das Grundgerüst von (–)-**33** unterscheidet sich von denen der planar-chiralen Phosphaferrrocene **25** und **27** der Gruppen von Ganter und Fu dadurch, dass hier die Chiralität durch die beiden (–)-Menthylsubstituenten in den α -Positionen des P-Atoms am Phosphorling stammt.^[34]

(–)-**33**

Das Phosphaferrrocen (–)-**33** und $[\{PdCl(\eta^3-C_3H_5)_2\}]_2$ bilden einen katalytisch aktiven Komplex, der in situ für die asymmetrische allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat mit Dimethylmalonat in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) eingesetzt wird. Die Reaktion ist nach 24 h quantitativ unter Bildung von (R)-**31** abgelaufen. Die Enantioselektivität des Prozesses hängt empfindlich von Verhältnis (–)-**33**:Pd ab. Ein Produkt mit 97 % Enantiomerenüberschuss wird bei einem Ligand/Pd-Verhältnis von 1.5 erhalten. Steigert man dieses Verhältnis, so nimmt die Enantioselektivität ab. Andererseits steigt letztere auf 98 % an, wenn man nur 0.75 Äquivalente Ligand pro Pd einsetzt. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf $-20^\circ C$ führt nach 96 h zu einer Ausbeute von 59 % und einem Enantiomerenüberschuss von 99 %. Die hier beobachtete Enantioselektivität zählt zu besten Ergebnissen, die für diese Reaktion erreicht wurden (Schema 18). Die Abhängigkeit der Stereoselektivität vom Ligand:Metall-Verhältnis ist damit zu erklären, dass der Ligand (–)-**33** einzähnig über den Ph_2P -Rest oder zweizähnig (chelatisierend) über beide P-Atome koordinieren kann. Nur bei der letzteren

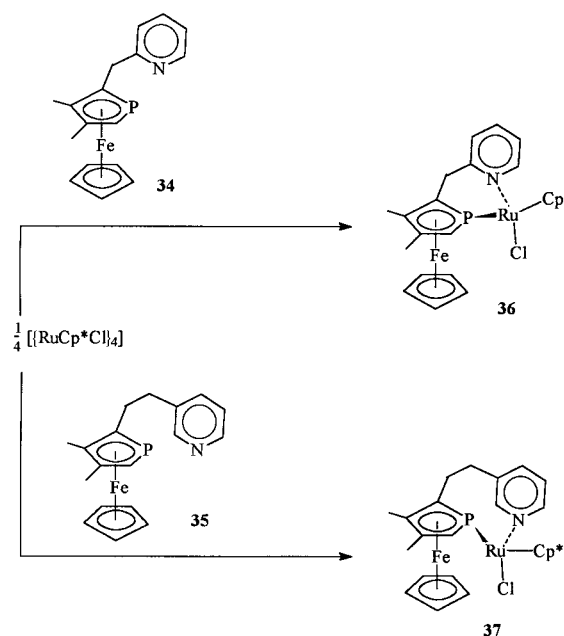


Schema 18. Allylische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat mit $CH_2(CO_2Me)_2$, katalysiert durch (–)-**33**.

Ligandenanordnung, die bei einem Ligand:Pd-Verhältnis von ca. 1:1 dominiert, tritt nennenswerte chirale Induktion auf.^[34]

4.4. Diastereoselektive Komplexbildung

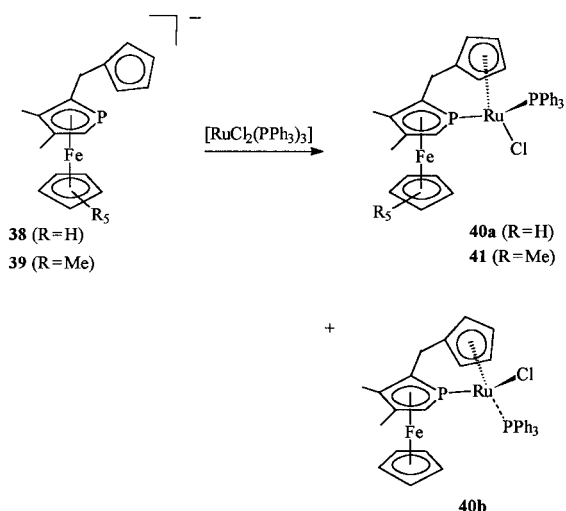
Liganden, deren Chiralität auf asymmetrisch substituierten Zentren beruht, sind in der Koordinationschemie sehr häufig, während zweizählige Chelatliganden mit planarer Chiralität auf der Basis von π -komplexierten Heterocyclen bislang auf wenige Beispiele beschränkt sind. In Abschnitt 4.2 wurde der Komplex $[Rh(cod)(\mathbf{27})]PF_6$ bereits erwähnt. Mit der Komplexierung planar-chiraler zweizähliger Liganden sollte es generell möglich sein, ein neues stereogenes Zentrum am Metallatom des Komplexes diastereoselektiv zu erzeugen. So reagieren die Pyridyl-substituierten Phosphaferrrocene **34** und **35** stereoselektiv mit $[\{RuCp^*Cl\}_4]$ zu den Chelatkomplexen **36** (Diastereomerenverhältnis d.r. > 99:1) bzw. **37** (d.r. 95:5; Schema 19).^[26d] Die hierbei beobachtete hohe Diastereoselektivität steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Consiglio et al., die bei der Reaktion von chiralen, zweizähligen P,P-Chelatliganden mit $[\{RuCp^*Cl\}_4]$ lediglich 1:1-Gemische von Diastereomeren erhalten haben.^[35]



Schema 19. Synthese von **36** und **37**.

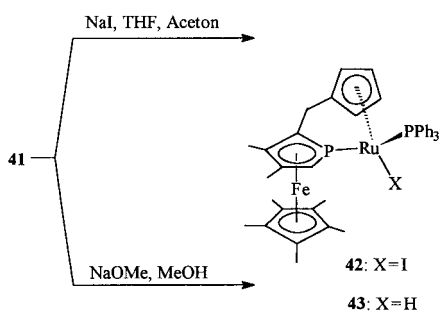
Die planar-chiralen Cyclopentadienyl-funktionalisierten Phosphaferrrocene **38** und **39** eignen sich ebenfalls hervorragend zur diastereoselektiven Synthese von Ruthenium-Halbsandwichkomplexen. So werden die chiralen Komplexe **40a/40b** und **41** bei der Umsetzung der Cyclopentadienide **38** und **39** mit $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ in Toluol bei $90^\circ C$ in Ausbeuten von 63 bzw. 68 % gebildet. Im Falle von **39** entsteht nur ein Diastereomer, während das Diastereomerenverhältnis **40a:40b** zu 95:5 bestimmt wurde (Schema 20).

Bei der Umsetzung von **41** mit NaI in einem THF/Aceton-Gemisch bei Raumtemperatur entsteht nur ein Diastereomer des Iodokomplexes **42**. Ebenso stereoselektiv verläuft der



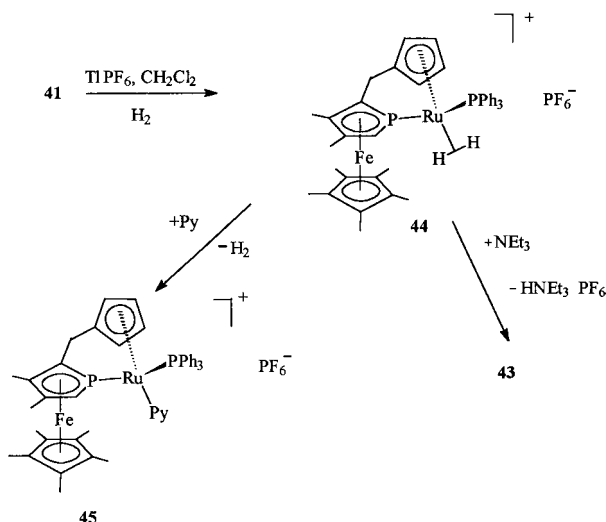
Schema 20. Synthese von **40a/40b** und **41**.

Chlorid/Hydrid-Austausch zu **43** mit NaOMe in siedendem Methanol (Schema 21).



Schema 21. Synthese von **42** und **43**.

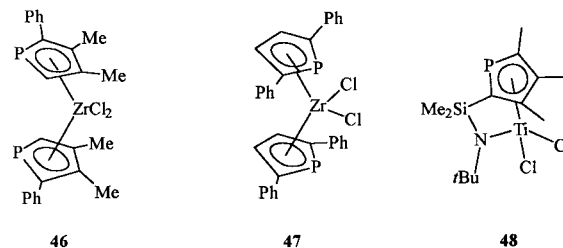
Der kationische Diwasserstoffkomplex **44** bildet sich aus **41** als einziges Diastereomer bei der Chloridabstraktion mit TlPF₆ in einer H₂-Atmosphäre. Der H₂-Ligand wird diastereoselektiv durch Pyridin unter Bildung von **45** verdrängt, während das Kation von der stärkeren Base NEt₃ diastereoselektiv zu **43** deprotoniert wird (Schema 22).^[36]



Schema 22. Synthese von **44** und **45**.

5. Polymerisationen und Oligomerisationen

Vergleichende Untersuchungen zur Polymerisation von Ethylen mit Phosphor-modifizierten Zirconocenkatalysatoren haben ergeben, dass diese den heteroatomfreien Prototypen deutlich unterlegen sind.^[37] Das Diphosphazirconocen **46**^[38] ist dagegen sehr aktiv bei der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen in Gegenwart von Methylalumoxan (MAO), legt man eine Klassifizierung von Katalysatoraktivitäten nach Gibson et al. zugrunde.^[39] So werden pro Stunde

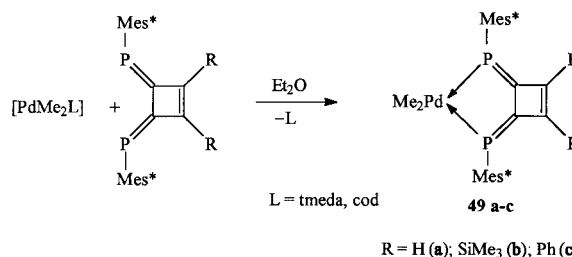


bei 75 °C und 7 × 10⁵ Pa Ethylen druck 42000 g Polyethylen pro mmol Zr produziert.^[38] Die Molekulargewichte M_n und M_w wurden zu 49261 und 159448 bestimmt. In der Kette des Polymers befinden sich pro 1000 C-Atome drei *n*-Butyl-Seitenketten. Mit abnehmender Temperatur (65 °C) sinkt die Aktivität des Katalysatorsystems auf 23 647 g Polyethylen pro Stunde, während die mittleren Molekulargewichte auf die Werte $M_n = 93\,773$ und $M_w = 254\,547$ anwachsen.

Bis(phosphinyl)zirconiumdichloride wurden auch mit Erfolg zur Produktion von ataktischem Polypropylen und Oligopropylen eingesetzt. Hierbei zeigte das 2,5-Diphenylphosphinyl-System **47** in Verbindung mit MAO bei 45 °C und 600 kPa die größte Aktivität (169.6 kg PP pro g Zr und h; $M_n > 20\,000$).^[40, 41]

Ein Mischkatalysator aus dem Titankomplex **48** und MAO polymerisiert Ethylen bei 160 °C mit der gleichen sehr hohen Aktivität wie das Tetramethylcyclopentadienyl-Analogon, doch ist das Molekulargewicht M_w des Polyethylens im Falle des Phosphor-modifizierten Katalysators geringer (50×10^3 gegenüber 126×10^3).^[42]

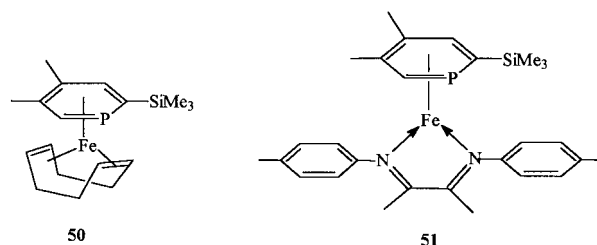
Die Dimethylpalladiumkomplexe **49b** und **49c** entstehen bei der Reaktion von [PdMe₂(tmeda)] mit den Diphosphinidencyclobutenen **21b** und **c** in 94 bzw. 63 % Ausbeute, während zur Herstellung von **49a** [PdMe₂(cod)] als Ausgangsmaterial erforderlich war (60 % Ausbeute; Schema 23).^[43]



Schema 23. Synthese von **49a–c**. tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

Ähnlich wie ihre Pd-Diimin-Analoga verhalten sich die Komplexe **49a–c** bei der Ethylenpolymerisation inert. Die kationischen Monomethylkomplexe, die sich in situ aus **49a–c** mit $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ bequem herstellen lassen, katalysieren dagegen die Polymerisation. Die katalytische Aktivität der Kationen hängt dabei empfindlich von der Natur der Reste R am Organophosphorliganden ab. Das Kation, das sich aus **49c** ($\text{R} = \text{Ph}$) bildet, zeigt die höchste Aktivität ($128 \text{ kg PE pro h mol Pd}$) und liefert ein Polymer mit einem Molekulargewicht von 18700 g mol^{-1} . Diese Aktivität entspricht der von Pd-Diimin-Katalysatoren.^[39, 44] Die optimale Reaktionstemperatur und der optimale Ethylenruck betragen 70°C bzw. $9.81 \times 10^5 \text{ Pa}$. Höhere Drücke führen bei vergleichbarer Aktivität zu geringeren Molekulargewichten. Bemerkenswert ist die Stabilität von Yoshifujis Katalysator, der selbst bei 100°C keine Zersetzungstendenz zeigt.

In Testreaktionen hat sich gezeigt, dass der η^6 -Phosphabenzol-Eisen-Komplex **50** die Cyclotrimerisierung von Acetylendicarbonsäuredimethylester zu $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{Me})_6$ und die



Cocyclotrimerisierung von Butyronitril und Acetylderivaten zu Pyridinen katalysiert. Jedoch ist **50** den herkömmlichen CpCo-Katalysatoren weit unterlegen.^[45] Ähnliches gilt für die durch den Komplex **51** katalysierte Dimerisierung von 1,3-Butadien zu 1,5-Cyclooctadien.^[46]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass sich Heterocyclen mit niederkoordinierten Phosphoratomen wie Phosphabenzole oder Mono- und Diphosphaferrocene hervorragend als Steuerliganden in der homogenen Katalyse bewährt haben. In zahlreichen Arbeiten wurde deren ausgeprägtes π -Acceptorvermögen unterstrichen, welches Phosphabenzole und Phosphaferrocene als Liganden für weiche Metallzentren in Katalysatorkomplexen geradezu prädestiniert. Darüber hinaus ermöglichen planar-chirale Strukturen am Ferrocenskelett ein maßgeschneidertes Katalysatordesign für enantioselektive, asymmetrische Synthesen.

Die bemerkenswerten Ergebnisse, die von weniger als zehn Arbeitskreisen und in weniger als zehn Jahren Forschertätigkeit auf diesem nicht nur akademisch, sondern auch industriell relevanten Gebiet erbracht wurden, geben zu großen Hoffnungen und Erwartungen bezüglich der Weiterentwicklung hochwirksamer und hochselektiver Katalysatoren Anlass. Es ist sicherlich nicht übertrieben, in der Chemie von Phosphorheterocyclen eine Goldmine für neuartige sp^2 -Liganden zu sehen, die ihre ungewöhnlichen Eigenschaften

auf Metallzentren und daran koordinierte Substrate vermitteln.

Ich möchte mich bei Prof. B. Breit, Prof. G. C. Fu, Prof. F. Mathey, Prof. M. Yoshifuji und Dr. P. Le Floch für wertvolle Diskussionen und die Überlassung von Kopien unveröffentlichter Manuskripte bedanken.

Eingegangen am 6. September 2001 [M1530]

- [1] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 384.
- [2] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 846.
- [3] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.
- [4] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 16.
- [5] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587.
- [6] Übersichten: a) M. Regitz, O. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**; b) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [7] K. Weisermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 133–148.
- [8] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133.
- [9] J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R. A. van Santen, *Catalysis – An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1995**, S. 199–248.
- [10] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeck, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 343.
- [11] J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, 14, 19.
- [12] A. S. C. Chan, C.-C. Pai, T.-K. Yang, S.-M. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2031.
- [13] T. V. Rajan Babu, T. A. Ayers, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4295.
- [14] Übersicht: G. Märkl in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 220–257.
- [15] a) B. Breit, *Chem. Commun.* **1996**, 2071; b) B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 2681; c) B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 143, 143; d) B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3106.
- [16] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14, 34.
- [17] a) N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7033; b) K. Nozaki, N. Sakai, T. Naomo, T. Higashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4413.
- [18] S. Häp, M. Nieger, D. Gudat, M. Betke-Hornfeck, D. Schramm, *Organometallics* **2001**, 20, 2679.
- [19] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, 19, 4899.
- [20] a) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9550; b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2413.
- [21] D. A. Albisson, R. B. Bedford, S. Lawrence, P. N. Scully, *Chem. Commun.* **1998**, 2095.
- [22] a) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyauro, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508; b) T. Ishiyama, Y. Itoh, T. Kitano, N. Miyauro, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3447; c) M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 164; d) O. Baudoin, D. Guénard, F. Guéritte, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 9268.
- [23] M. McLaimi, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [24] K. Toyota, K. Masaki, T. Abe, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1995**, 221.
- [25] Übersicht: G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 412.
- [26] a) C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, 16, 2862; b) C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 2607; c) C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, 18, 5444; d) C. Ganter, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1163.
- [27] S. Qiao, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4168.

- [28] a) K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 600; b) Übersicht: R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**, Kap. 3; c) S. Akutagawa in *Chirality in Industry* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, New York, **1992**.
- [29] K. Tani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1845.
- [30] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9870.
- [31] K. Tanaka, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, persönliche Mitteilung.
- [32] a) G. Consiglio, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 257; b) C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1089; c) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395; d) A. Pfaltz, M. Lautens in *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. II* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 833; e) B. M. Trost, C. Lee in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 593.
- [33] R. Shintani, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3695, zit. Lit.
- [34] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, 20, 3913.
- [35] a) F. Morandini, G. Consiglio, B. Straub, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2293; b) G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 261; c) G. Consiglio, F. Morandini, F. Bangerter, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 455.
- [36] C. Kaulen, C. Pala, C. Hu, C. Ganter, *Organometallics* **2001**, 20, 1614.
- [37] a) C. Janiak, U. Versteeg, K. C. H. Lange, R. Weimann, E. Halm, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 219; b) C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, P. H. M. Butzelaar, *Chem. Ber.* **1996**, 126, 1517.
- [38] S. Bellemin-Lapponnaz, M. M.-C. Lo, T. H. Peterson, J. M. Allen, G. C. Fu, *Organometallics* **2001**, 20, 3453.
- [39] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428.
- [40] E. J. M. de Boer, I. J. Gilmore, F. M. Korndorffer, A. D. Horton, A. van der Linden, B. W. Royan, B. J. Ruisch, L. Schoon, R. W. Shaw, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 128, 155.
- [41] Ein präziser Vergleich von Katalysatoraktivitäten ist nicht möglich, da die Polymerisationen in der Literatur unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt wurden, siehe dazu auch Lit.^[39]
- [42] S. J. Brown, X. Gao, D. G. Harrison, L. Koch, R. E. v. H. Spence, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, 17, 5445.
- [43] S. Ikeda, F. Ohhata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4512.
- [44] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.
- [45] F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, 15, 2713.
- [46] P. Le Floch, F. Knoch, F. Kremer, F. Mathey, J. Scholz, W. Scholz, K.-H. Thiele, U. Zenneck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 119.