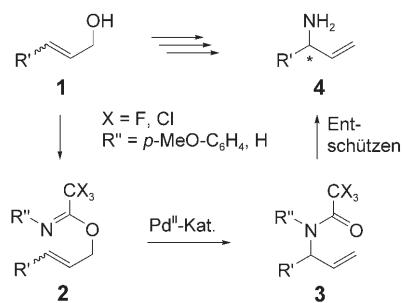


Makrocyclische Ferrocenyl-Bisimidazolin-Palladacyclus-Dimere als hoch aktive und enantioselektive Katalysatoren für die Aza-Claisen-Umlagerung von Z-konfigurierten N-para-Methoxyphenyltrifluoracetimidaten**

Sascha Jautze, Paul Seiler und René Peters*

Professor Yoshito Kishi zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Palladium(II)-katalysierte Aza-Claisen-Umlagerung^[1] (Overman-Umlagerung) von allylischen Trichlor-^[2] und N-para-Methoxyphenyltrifluoracetimidaten^[3] ermöglicht die Umwandlung von achiralen Allylimidaten **2**, die in einem einzigen Schritt in hoher Ausbeute aus Allylalkoholen **1** zugänglich sind, in enantiomerenangereicherte Allylamide **3** (Schema 1). Da sich die Trihalogenacetamid- und die N-para-



Schema 1. Die Aza-Claisen-Umlagerung (Overman-Umlagerung).

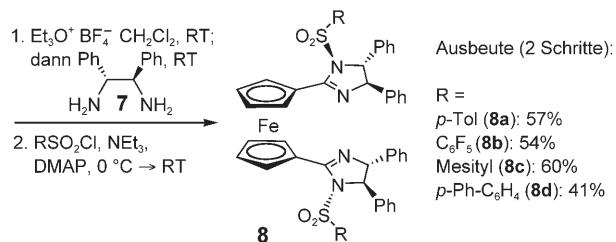
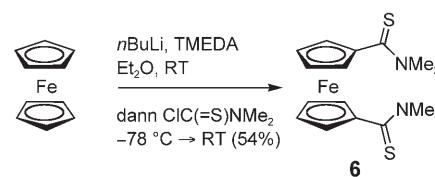
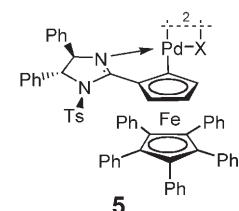
Methoxyphenyl(PMP)-Schutzgruppe leicht abspalten lassen, erhält man somit Allylamine **4**, die wertvolle Bausteine in der Synthese von wichtigen Verbindungsklassen wie nichtnatürlichen Aminosäuren sind.^[2a]

Kürzlich haben wir den ersten hoch aktiven chiralen Katalysator für Umlagerungen von *E*-konfigurierten Trifluoracetimidaten zu allylischen Trifluoracetamiden beschrieben, die mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten und hoher Substrattoleranz ablaufen. Der Katalysator **5** ist ein planar-

chiraler Ferrocenyl-Imidazolin-Palladacyclus (FIP), dessen Pentaphenylcyclopentadienyl(Cp^Φ)-Ligand maßgeblich für die hohe katalytische Aktivität und die hervorragenden Enantioselektivitäten ist.^[4,5] Es ist zu vermuten, dass die hohe katalytische Aktivität zumindest teilweise mit der elektronenziehenden Wirkung der fünf Phenylsubstituenten, die die Lewis-Säurestärke von **5** erhöhen sollte, erklärt werden kann. Komplex **5** zeigte allerdings nur eine sehr geringe katalytische Aktivität für die Umlagerung von *Z*-konfigurierten Imidaten.

Die Elektronendichte von Pd^{II} sollte in einem Ferrocenyl-Bisimidazolin-System noch geringer sein. In diesem Fall kann die Ligandensynthese von der möglichen C₂-Symmetrie profitieren. Dazu wurde die unsubstituierte Stammverbindung Ferrocen^[6] im ersten Schritt nach einer modifizierten Literaturvorschrift zum Bisthioamid **6** umgesetzt (Schema 2).^[7]

Nach der Aktivierung der Thioamidgruppen durch S-Alkylierung wird die Lösung des Bisiminiumthioethers mit (*R,R*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin (**7**) umgesetzt. Durch die anschließende Sulfonylierung werden die Liganden **8** erhalten. Ähnlich wie bei den Ferrocenyl-Monoimidazolinen sind die sulfonierte N-Atome stark pyramidalisiert (siehe das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse in Abbildung 1).^[8,9] Die sterische Hinderung zwischen der Phenyl-



Schema 2. Synthese der C₂-symmetrischen Liganden **8**.

[*] S. Jautze, P. Seiler, Prof. Dr. R. Peters

Laboratorium für Organische Chemie
ETH Zürich

Wolfgang-Pauli-Strasse 10, Hönggerberg HCl E 111

8093 Zürich (Schweiz)

Fax: (+41) 44-633-1226

E-Mail: peters@org.chem.ethz.ch

Homepage: <http://www.peters.ethz.ch>

[**] Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch F. Hoffmann-La Roche. Wir danken Raphaël Rochat für geschickte experimentelle Arbeiten und Dr. Martin Karpf und Dr. Paul Spurr (beide F. Hoffmann-La Roche, Basel) für kritisches Lesen des Manuskriptes.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

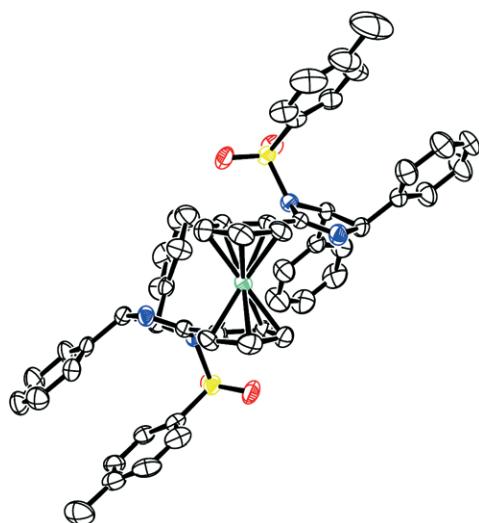


Abbildung 1. Ortep-Darstellung von Ligand **8a** ($R=p\text{-Tol}$); Wahrscheinlichkeitsellipsoide bei 30%. Farbcode: C schwarz, N blau, O rot, S gelb, Fe hellgrün. H-Atome sind nicht gezeigt.

gruppe in der 5-Position des Imidazolins und der Sulfonylgruppe ist vermutlich der Grund für den Chiralitätstransfer auf die sulfonierte N-Atome, sodass die Sulfonylgruppen in der Vorzugskonformation vom Ferrocenylgerüst wegweisen.

Diese bevorzugte Konformation ermöglicht eine direkte diastereoselektive Biscyclopalladierung (Tabelle 1), die unseres Wissens die erste Reaktion dieser Art ist.^[10] Bisher beschriebene nichtracemische Ferrocenyl-Bispalladacylen waren durch doppelte *ortho*-Lithiierung, Iodierung und anschließende oxidative Addition von Pd^0 an Diiodferrocen zugänglich.^[11]

Die erhaltenen Komplexe **9** sind C_2 -symmetrische Dimere mit ($S_p, S'_p, S^*_p, S^{*'}_p$)-Konfiguration^[13] (siehe das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse in Abbildung 2).^[9] Die Komplexe können als Makrocyclen aus zwei Ferrocenyleinheiten

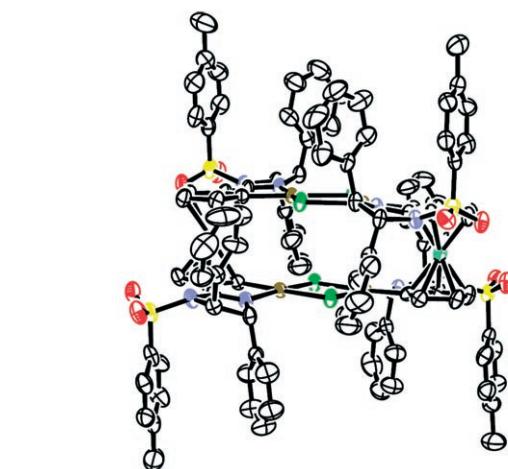
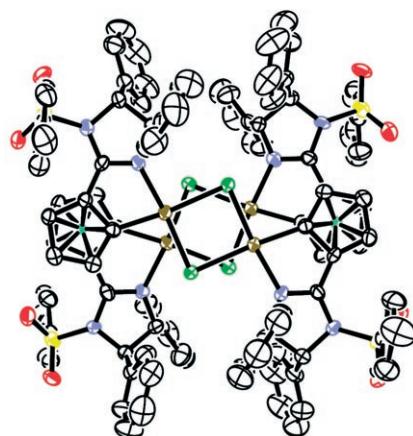
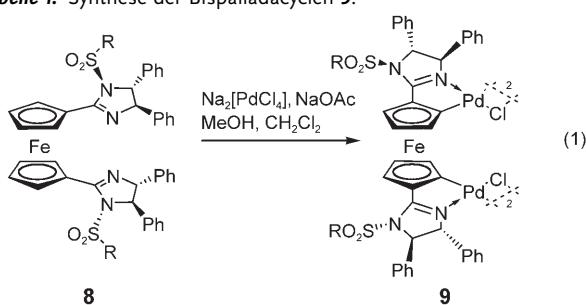


Abbildung 2. Ortep-Darstellung des dimeren Bispalladacyclus **9a**; Wahrscheinlichkeitsellipsoide bei 30%. Farbcode: C schwarz, N blau, O rot, S gelb, Fe hellgrün, Pd hellbraun, Cl grün. H-Atome sind nicht gezeigt.

Tabelle 1: Synthese der Bispalladacylen **9**.



Nr.	Produkt	R	Ausbeute ^[a] [%]	d.r. ^[b]
1	9a	<i>p</i> -Tol	56	>100:1
2	9b	C_6F_5	34	>100:1
3	9c	Mesityl	40	>100:1
4	9d	<i>p</i> -Ph-C ₆ H ₄	40	>100:1

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach der Reinigung durch Silicagelfiltration. [b] Diastereomerenverhältnis des Produkts nach der Silicagelfiltration, bestimmt mit ¹H-NMR-Spektroskopie.^[12]

und vier chloridverbrückten, quadratisch-planar koordinierten Palladiumionen betrachtet werden. Die dimere Struktur von **9** erzwingt eine nahezu parallele Ausrichtung der beiden chloridverbrückten quadratisch-planaren Palladiumebenen. Die hohe Diastereoselektivität ist bemerkenswert, da im Prinzip sieben verschiedene Diastereomere gebildet werden können.^[14] Unseres Wissens sind dies die ersten enantio- und diastereomererenreinen dimeren Ferrocenyl-Bispalladacylen.^[15]

Anders als bei den Ferrocenyl-Monoimidazolin-Palladacylen und den meisten anderen Ferrocenyl-Palladacylen wird die Koordinationssphäre des quadratisch-planar koordinierten Palladium(II)-Ions in diesem Fall durch die planare Chiralität des Bisimidazolins erzwungen, sodass der ($S_p, S'_p, S^*_p, S^{*'}_p$)-konfigurierte Komplex **9** aus geometrischen Gründen eine *trans,trans*-Konfiguration annehmen muss.

Der Bispalladacyclus **9a** wurde in der Aza-Claisen-Umlagerung von *Z*-konfigurierten Trifluoracetimidaten **10** untersucht, da bis dato keine hoch aktiven und enantioselektiven Katalysatoren für Substrate mit *Z*-Konfiguration existierten.^[16] Da sich die chloridverbrückten Dimere als Katalysatoren für die Umlagerung des Modellsubstrats **10a**^[17] als

unreaktiv erwiesen, wurde Silbertrifluoracetat zur Aktivierung zugesetzt. Mit 2 Äquivalenten AgO_2CCF_3 war die Umlagerung in CH_2Cl_2 selbst unter Verwendung von 5 Mol-% des Bispalladacyclus **9a** sehr langsam. Allerdings wurde (*S*)-**11a** in hoher Ausbeute und mit 91 % *ee* erhalten (Tabelle 2,

Tabelle 2: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Umlagerung des Modellsubstrats (*Z*)-**10a**.

Nr.	Mol-% 9a (Mol-%)	AgX (Mol-%)	<i>T</i> [°C]	Solvans	<i>t</i> _{akt.} ^[a] [h]	<i>t</i> [h]	Ausb. ^[b] [%]	<i>ee</i> ^[c] [%]
								(2)
1 ^[e]	5	AgO_2CCF_3 (10)	20	CH_2Cl_2	3	91	87	91
2 ^[e]	5	AgO_2CCF_3 (20)	20	CH_2Cl_2	3	44	80	89
3 ^[e]	5	AgO_2CCF_3 (30)	20	CH_2Cl_2	3	20	94	89
4 ^[d,e]	5	AgO_2CCF_3 (30)	20	CH_2Cl_2	3	89	87	91
5 ^[e]	5	AgOTs (30)	20	CH_2Cl_2	3	18	95	94
6 ^[f]	5	AgOTs (30)	20	CHCl_3	3	24	18	94
7 ^[f]	5	AgOTs (30)	20	CHCl_3	22	24	76	96
8 ^[f]	5	AgOTs (30)	20	CHCl_3	46	24	83	95
9 ^[f,h]	5	AgOTs (30)	20	CHCl_3	3	24	77	95
10 ^[g]	0.5	AgOTs (3)	20	CHCl_3	45	24	72	97
11 ^[g]	0.1	AgOTs (0.6)	20	CHCl_3	45	24	14	96
12 ^[g]	0.1	AgOTs (0.6)	40	CHCl_3	46	72	80	94
13 ^[g]	0.1	AgOTs (0.6)	55	CHCl_3	46	72	98	95

[a] Aktivierungsdauer. [b] Die Reaktionen wurden mit 8 mg Substrat durchgeführt und die Ausbeuten mit ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. **10a** enthielt 2 % des *E*-Isomers. [c] Bestimmung des Enantiomerenüberschusses durch HPLC an chiraler Phase (Daicel OD-H) nach Hydrolyse von **11a** zum sekundären Amin (siehe Hintergrundinformationen). [d] Reaktion unter Zusatz von 20 Mol-% Protonenschwamm. [e] In 200 μL Lösungsmittel. [f] In 50 μL Lösungsmittel. [g] In 10 μL Lösungsmittel. [h] Der Katalysator wurde bei 40 °C aktiviert.

Nr. 1). Die Erhöhung der Menge an AgCF_3COO auf 4 bzw. 6 Äquivalente steigerte die Geschwindigkeit der Umsetzung deutlich, wobei die hohe Enantioselektivität weiterhin erhalten blieb (Nr. 2–3). Im Unterschied zu anderen Katalysatoren wurde die Enantioselektivität durch die Zugabe von Protonenschwamm (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin) nicht signifikant erhöht, allerdings wurde die Reaktion deutlich verlangsamt (Nr. 4). Während AgOTf, AgOMs, AgNO_3 , AgBF_4 oder AgSbF_6 selbst nach langer Reaktionsdauer nur eine geringe oder gar keine Umsetzung ergaben, wurde mit AgOTs eine leichte Steigerung der Katalysatoraktivität und eine verbesserte Enantioselektivität erzielt, sodass (*S*)-**11a** mit 94 % *ee* erhalten wurde (Nr. 5). Bei Umlagerungen in CHCl_3 als Lösungsmittel stellte sich heraus, dass die Katalysatoraktivierungsdauer von entscheidender Bedeutung ist (Nr. 6–9), da die chloridverbrückten dimeren Bispallacyclen vermutlich deutlich inerter gegen den Anionenaustausch sind als herkömmliche chloridverbrückte Monopalladacyclus-Dimere. Die besten Resultate wurden mit einer Aktivierungsdauer von zwei Tagen bei Raumtempera-

tur (Nr. 8) oder 3 h bei 40 °C erzielt (Nr. 9). Frühere Berichte haben gezeigt, dass Ferrocenyl-Oxazolin- und Ferrocenyl-Imidazolin-Monopalladacyclen durch Silbersalze zu den entsprechenden Ferroceniumsalzen oxidiert werden können, welche die katalytisch aktiven Spezies sind.^[18,3c,e] ^1H -NMR-spektroskopische Experimente deuten darauf hin, dass der Großteil der Bispalladacyclen nicht durch AgOTs oxidiert wird, da selbst mit einem Überschuss an Silbersalz (6 Äquiv. bezogen auf **9a**) keine paramagnetische Spezies beobachtet wurde. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Mengen einer Ferroceniumspezies gebildet werden und die Umlagerung katalysieren. Durch die modifizierte Katalysatoraktivierung konnte die Katalysatormenge bei weiterhin gutem Umsatz auf 0.5 Mol-% reduziert werden (Nr. 10), mit 0.1 Mol-% Katalysator (aktiviert mit 0.6 Mol-% AgOTs) wurde die Reaktion bei Raumtemperatur jedoch sehr langsam (Nr. 11). Die Stabilität des Katalysators ermöglichte aber die Umsetzung bei höheren Temperaturen und Konzentrationen (Nr. 12 und 13): Bei 55 °C wurde das Produkt mit 95 % *ee* innerhalb von 3 Tagen nahezu quantitativ erhalten.

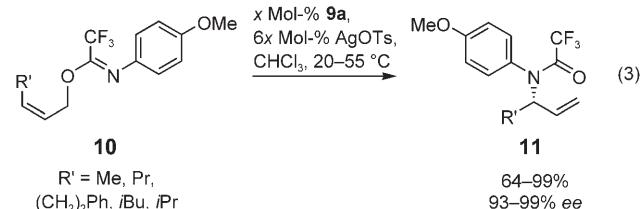
Unter den optimierten Reaktionsbedingungen für die Modellreaktion wurden vier Bispalladacyclen **9a–d** mit verschiedenen Sulfonylresten R verglichen (0.1 Mol-% **9**, 0.6 Mol-% AgOTs, 46 h Katalysatoraktivierung, CHCl_3 , 55 °C, 24 h). Während ähnliche Aktivitäten und Selektivitäten für **9a** (78 % Ausbeute, 96 % *ee*) und **9b** (77 % Ausbeute, 92 % *ee*) zeigten, dass der elektronische Einfluss von R vernachlässigbar ist, wurden mit den größeren Mesityl- und Biphenylsulfonylgruppen in **9c** (37 % Ausbeute, 90 % *ee*) bzw. **9d** (21 % Ausbeute, 92 % *ee*) wesentlich geringere Aktivitäten aber weiterhin hohe Enantioselektivitäten erzielt.

Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Bandbreite der Umlagerung von *Z*-konfigurierten Iminaten **10** mit der Katalysatorvorstufe **9a** untersucht (Tabelle 3). Die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt hauptsächlich von der Größe des Restes R' ab. Mit α -unverzweigten Substituenten ($\text{R}' = \text{Me}, n\text{Pr}, (\text{CH}_2)_2\text{Ph}, i\text{Bu}$) wurde (*S*)-**11** in hervorragenden Ausbeuten und Enantioselektivitäten mit 1.0 Mol-% Katalysator bei Raumtemperatur erhalten (Nr. 1,4,6,9). Reduzieren der Katalysatormenge auf 0.1 oder 0.2 Mol-% und Erhöhen der Temperatur auf 55 °C beeinflussten die Ausbeuten und Enantioselektivitäten wegen der hohen Stabilität des Katalysators nur wenig (Nr. 2,5,7,10). Die Umlagerungen wurden mit 25 mg der Substrate **10** durchgeführt, allerdings lieferten auch Reaktionen in großem Maßstab (2.6 bis 11.6 mmol) ähnliche Resultate (Nr. 3,8,11).

Besonders bemerkenswert ist die hohe Enantioselektivität für das Imidat **10b**, das lediglich den kleinen Methylsubstituenten trägt (94–96 % *ee*, Nr. 4 und 5). Der beste Literaturwert für dieses Substrat belief sich bislang auf 86 %.^[3a]

Zum ersten Mal konnten auch Trifluoracetimidate mit *Z*-Konfiguration und α -verzweigten Resten als Substrate verwendet werden (z. B. **10e**, $\text{R}' = i\text{Pr}$, Nr. 12); **11e** wurde in 64 % Ausbeute und mit 93 % *ee* erhalten. Mit 1 Mol-% des Katalysators wurden bei 55 °C befriedigende Umsätze erzielt. Die geringere Ausbeute als für nicht α -verzweigte Substrate ist eine Folge der niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit, da

Tabelle 3: Reaktionen der Substrate **10** mit Resten R'.



Nr.	10	R'	Mol-% 9a	T [°C]	Ausb. ^[a] [%]	ee ^[b] [%]
1 ^[c]	10a	nPr	1.0	20	96	98
2 ^[c]	10a	nPr	0.1	55	94	97
3 ^[c,d]	10a	nPr	0.1	55	97	97
4 ^[e]	10b	Me	1.0	20	94	96
5 ^[f]	10b	Me	0.1	55	97	94
6 ^[c]	10c	(CH ₂) ₂ Ph	1.0	20	99	96
7 ^[c]	10c	(CH ₂) ₂ Ph	0.2	55	90	95
8 ^[g]	10c	(CH ₂) ₂ Ph	0.2	55	92	97
9 ^[g]	10d	iBu	1.0	20	87	98
10 ^[c]	10d	iBu	0.1	55	86	98
11 ^[h]	10d	iBu	0.1	55	93	99
12 ^[c]	10e	iPr	1.0	55	64	93

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Reaktionen mit 25 mg Substrat durchgeführt. [b] Bestimmung des Enantimerenüberschusses mit HPLC an chiraler Phase (Daicel OD-H) nach Hydrolyse von **11a** zum sekundären Amin (siehe Hintergrundinformationen). [c] Reaktionszeit 3 d. [d] 3.5 g Substrat **10a** (11.6 mmol) wurden verwendet. [e] Reaktionszeit 1.5 d. [f] Reaktionszeit 1 d. [g] 0.94 g (2.59 mmol) Substrat **10c** wurden verwendet. [h] 1.21 g Substrat **10d** (3.83 mmol) wurden verwendet.

weder Substrat- noch Katalysatorzersetzung von Bedeutung waren.^[19]

Zusammenfassend haben wir eine kurze Synthese von enantiomerenreinen Ferrocenyl-Bisimidazolinen beschrieben, deren diastereoselektive Biscyclopalladierungen zu strukturell interessanten, dimeren makrocyclischen Palladium(II)-Komplexen führten. Diese Verbindungen erwiesen sich als die ersten hoch aktiven, enantioselektiven Katalysatoren für die Aza-Claisen-Umlagerung von Z-konfigurierten Trifluoracetimidaten. Für die meisten Substrate wurde lediglich 0.1 Mol-% der Katalysatorvorstufe benötigt, während die bisher besten Systeme 5 Mol-% Katalysator erforderten. Selbst Substrate mit α -verzweigten Substituenten, die vorher nicht eingesetzt werden konnten, wurden durch nur 1 Mol-% Katalysatorvorstufe mit hohen Enantioselektivitäten umgesetzt.

Eingegangen am 31. August 2006,
veränderte Fassung am 31. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 9. Januar 2007

Stichwörter: Aza-Claisen-Umlagerung · Cyclopalladierung · Ferrocene · Imidazolinliganden · Overman-Umlagerung

[1] Übersicht zu enantioselektiven Aza-Claisen-Umlagerungen:
T. K. Hollis, L. E. Overman, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 290.
[2] a) C. E. Anderson, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12412; b) S. F. Kirsch, L. E. Overman, M. P. Watson, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8101.

[3] a) L. E. Overman, C. E. Owen, M. M. Pavan, C. J. Richards, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1809; b) R. S. Prasad, C. E. Anderson, C. J. Richards, L. E. Overman, *Organometallics* **2005**, 24, 77; c) C. E. Anderson, Y. Donde, C. J. Douglas, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 648; d) R. Peters, Z.-q. Xin, D. F. Fischer, W. B. Schweizer, *Organometallics* **2006**, 25, 2917; e) M. E. Weiss, D. F. Fischer, Z.-q. Xin, S. Jautze, W. B. Schweizer, R. Peters, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5694.

[4] Andere Anwendungen von Imidazolinliganden in der asymmetrischen Katalyse: a) F. Menges, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4713; b) C. A. Busacca, D. Grossbach, R. C. So, E. M. O'Brien, E. M. Spinelli, *Org. Lett.* **2003**, 5, 595; c) S. Bhor, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Dobler, B. Bitterlich, A. Groteweld, M. Beller, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3393.
[5] Die erste Synthese von chiralen Ferrocenyl-Imidazolinen: R. Peters, D. F. Fischer, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4137.
[6] Übersicht zur Anwendung von Ferrocenen in der asymmetrischen Katalyse: a) *Ferrocenes* (Hrsg.: T. Hayashi, A. Togni), VCH, Weinheim, **1995**; b) C. J. Richards, A. J. Locke, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2377; c) R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 313.
[7] K. Hamamura, M. Kita, M. Nonoyama, J. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 169. Hier wurde das Produkt nach zwei Säulenchromatographieschritten und einer Kristallisation in 29% Ausbeute isoliert. Durch unsere Modifikationen war keine chromatographische Reinigung nötig, und das Produkt wurde in 54% Ausbeute isoliert.
[8] Die Pyramidalität an einem bestimmten Atom kann durch die Differenz zwischen 360° und der Summe der drei Bindungswinkel an diesem Atom ausgedrückt werden. In der vorliegenden Struktur wurden für N(13) und N(43) 21° bzw. 16° gemessen. Weitere Informationen zur Röntgenstrukturanalyse enthält Lit. [9].

[9] Röntgenkristallstrukturanalyse. Bruker-Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SIR-97; A. Altomare, M. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115) und mit der Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung einer isotropen Extinktionskorrektur verfeinert (SHELXL-97, G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Deutschland **1997**). Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop und alle H-Atome isotrop verfeinert, wobei die H-Atom-Positionen auf stereochemischen Betrachtungen beruhten. **8a**: Kristallstrukturdaten bei 220(2) K für C₅₄H₄₆FeN₄O₄S₂, $M_w = 934.92$: orthorhombisch, Raumgruppe P₂12₁2₁ (Nr. 19), $\rho_{\text{ber.}} = 1.386 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $a = 11.1108(2)$, $b = 11.3676(2)$, $c = 35.4662(7) \text{ \AA}$, $V = 4479.49(14) \text{ \AA}^3$. Lineare Kristalldimensionen ca. $0.21 \times 0.19 \times 0.17 \text{ mm}$, $\mu = 0.483 \text{ mm}^{-1}$. Endgültiger $R(F) = 0.042$, $wR(F^2) = 0.097$ für 635 Parameter und 6264 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $2.49 < \theta < 26.01^\circ$ (die entsprechenden R -Werte für alle 7194 Reflexe sind 0.054 bzw. 0.105). **9a**: Kristallstrukturdaten bei 220(2) K für C₁₀₈H₈₈Cl₄Fe₂N₈O₈Pd₂S₄·7CHCl₃, $M_w = 3268.91$: monoklin, Raumgruppe P₂1 (Nr. 4), $\rho_{\text{ber.}} = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$, $a = 15.5124(3)$, $b = 30.3423(9)$, $c = 15.8007(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118.956(1)^\circ$, $V = 6507.4(3) \text{ \AA}^3$. Lineare Kristalldimensionen ca. $0.14 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}$, $\mu = 1.392 \text{ mm}^{-1}$. Endgültiger $R(F) = 0.049$, $wR(F^2) = 0.115$ für 1499 Parameter, 1 Restraint und 21058 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $2.95 < \theta < 26.02^\circ$ (entsprechende R -Werte für alle 23932 Reflexe sind 0.059 bzw. 0.122). CCDC-617968 (**8a**) und -617969 (**9a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

[10] Nur sehr wenige direkte diastereoselektive Cyclopalladierungen von chiralen Ferrocenderivaten sind bekannt: siehe Lit. [3d,e] und zit. Lit.

[11] J. Kang, K. H. Yew, T. H. Kim, D. H. Choi, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9509.

[12] Vor der Filtration über Silicagel waren die ^1H -NMR-Spektren zu komplex für eine genaue Bestimmung des d.r.-Wertes.

[13] Die Stereodeskriptoren zur Beschreibung der planaren Chiralität wurden gemäß K. Schlögl, *Top. Stereochem.* **1967**, *1*, 39 verwendet. Unterschiedliche Superskripte stehen für die vier Cp-Liganden: (S'_p) bezeichnet das untere Cp und ein Stern die zweite Ferroceneinheit.

[14] Die sieben Diastereomere hätten die folgenden Konfigurationen: ($S_p, S'_p, S^*_{p'}, S^{**}_{p''}$), ($R_p, S'_p, S^*_{p'}, S^{**}_{p''}$), ($R_p, R'_{p'}, S^*_{p'}, S^{**}_{p''}$), ($R_p, S'_{p'}, R^*_{p'}, S^*_{p''}$), ($R_p, S'_{p'}, R^*_{p'}, R^{**}_{p''}$), ($R_p, R'_{p'}, R^*_{p'}, S^*_{p''}$) und ($R_p, R'_{p'}, R^*_{p'}, R^{**}_{p''}$).

[15] Frühere nichtracemische Bispalladacylen sind monomer, da dreizähnige Liganden verwendet wurden, siehe Lit. [11].

[16] Mit dem gleichen enantiomerenreinen Katalysator erhält man für *E*- und *Z*-konfigurierte Substrate generell die entgegengesetzten Enantiomere im Überschuss. Aus diesem Grund ist es wichtig, isomerenreine Substrate einzusetzen, um maximale *ee*-Werte zu erzielen. Mit der Katalysatorvorstufe **9a** (2,5 Mol-%) wurden *ee*-Werte bis 91 % für das *E*-konfigurierte Modellsubstrat **10a** erhalten (4 Äquiv. AgNO_3 , CH_2Cl_2 , RT, 1 d, 91 % Ausbeute). Allerdings ist **9a** weniger reaktiv als **5** für *E*-konfigurierte Substrate.

[17] Das für die Katalyseoptimierung eingesetzte **10a** enthielt 2 % des *E*-konfigurierten Isomers.

[18] T. P. Remarchuk, Dissertation, University of California, Irvine, **2003**, S. 175–235 (Arbeitsgruppe Overman).

[19] Wie frühere Katalysatoren auch, eignet sich **9a** nicht für *Z*-konfigurierte Substrate mit einem Phenylsubstituenten R' , da die Umlagerung nicht nur sehr langsam verläuft, sondern auch von Zersetzung begleitet wird.