

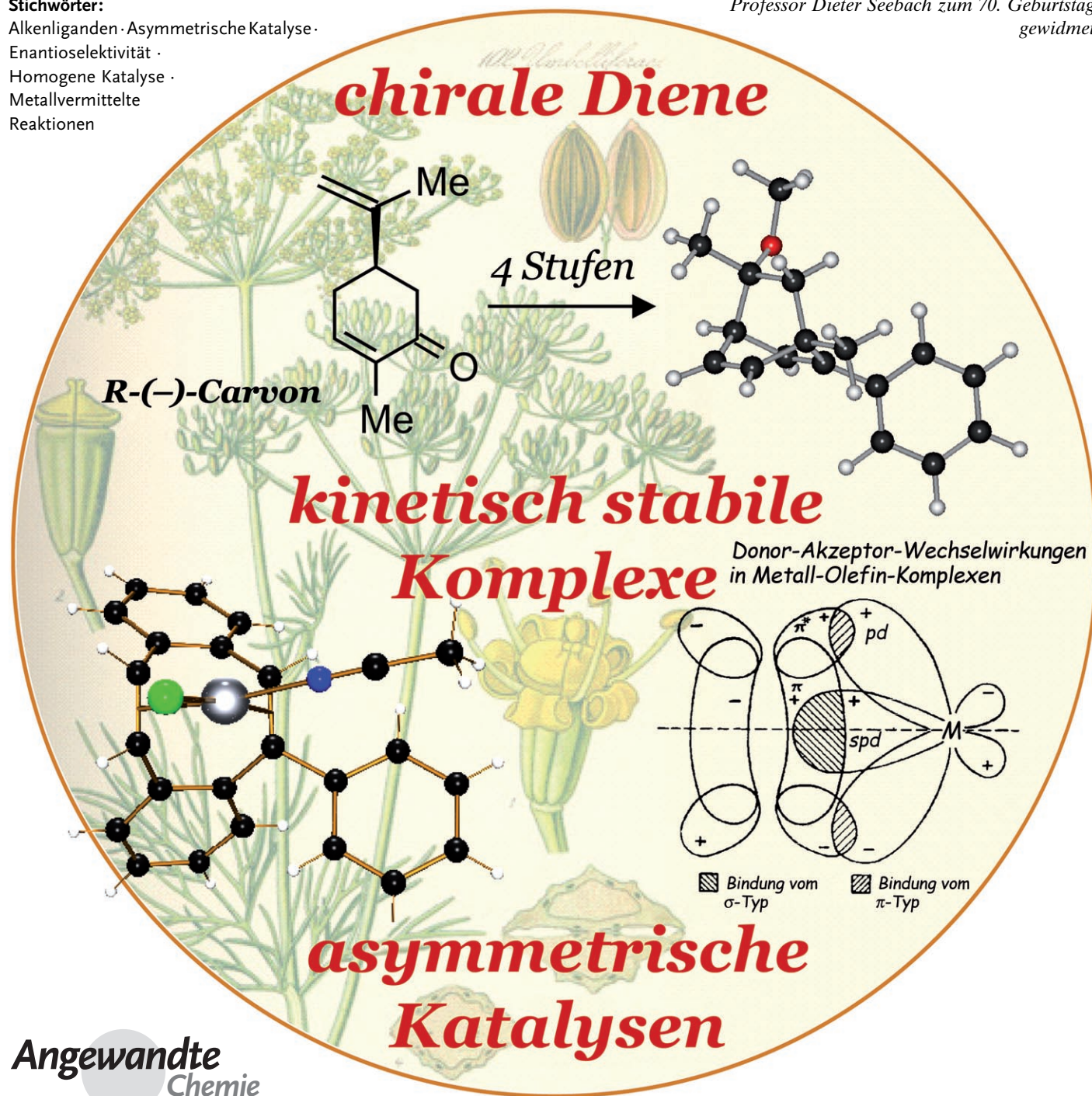
Chirale Olefine als Steuerungsliganden in der asymmetrischen Katalyse

Christian Defieber, Hansjörg Grützmaier und Erick M. Carreira*

Stichwörter:

Alkenliganden · Asymmetrische Katalyse · Enantioselektivität · Homogene Katalyse · Metallvermittelte Reaktionen

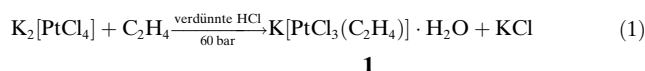
Professor Dieter Seebach zum 70. Geburtstag gewidmet



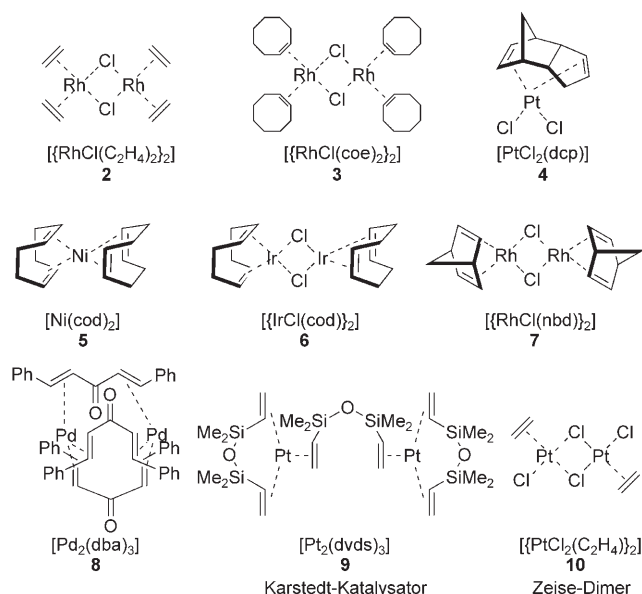
Einen direkten Weg zur Einführung stereogener Zentren bieten metallkatalysierte asymmetrische Prozesse. Aus diesem Grund ist die Entwicklung neuartiger chiraler Liganden, die effizient einen asymmetrischen Verlauf von Reaktionen bewirken können, essenziell in der modernen organischen Synthese. Während eine Vielzahl an chiralen Liganden bekannt ist, die über ein Heteroatom an das Metallzentrum binden, fanden Verbindungen, die über Kohlenstoffatome koordinieren, bisher wenig Beachtung. In dieser Übersicht stellen wir die zunehmende Zahl solcher chiraler, chelatisierender Olefinliganden und ihre Anwendung in metallkatalysierten Umsetzungen vor.

1. Einleitung

Olefine als Liganden haben in der Organometallchemie eine reiche Geschichte.^[1] Einer der ersten dokumentierten Organometallkomplexe ist das Zeise-Salz (**1**), ein Platin-komplex mit einem Ethenmolekül als Liganden [Gl. (1)].^[2]



Seitdem wurde eine Vielzahl an Olefin-Komplexen beschrieben, hauptsächlich solche mit späten Übergangsmetallen wie Ni, Pd, Pt, Rh oder Ir. Diese Komplexe sind für die asymmetrische Katalyse von großer Bedeutung, da sie oftmals als Katalysatorvorläufer eingesetzt werden, um mit chiralen Liganden Austauschreaktionen einzugehen. Das heißt, die Olefine dienen hier lediglich als Platzhalter für freie Bindungsstellen.^[3] Die meisten in der asymmetrischen Katalyse verwendeten chiralen Liganden basieren auf Heteroatomen, zumeist Pnicogenatomen wie Stickstoff oder Phosphor. Da



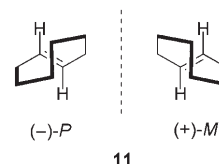
Schema 1. Einige kommerziell erhältliche Übergangsmetall-Olefin-Komplexe. cod: Cycloocten, dcp: *endo*-Dicyclopentadien, cod: 1,5-Cyclooctadien, nbd: Norbornadien, dba: Dibenzylidenacetone, dvds: Divinyltetramethyldisiloxan.

Aus dem Inhalt

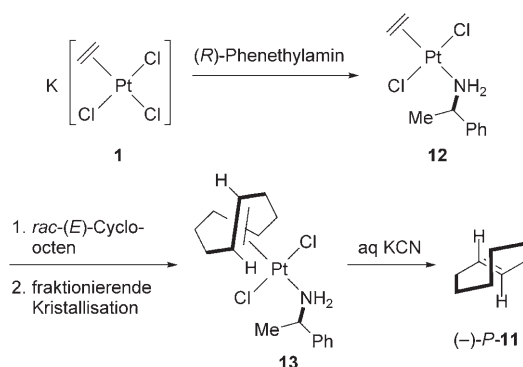
1. Einleitung	4559
2. Theorie der Olefin-Metall-Bindung	4562
3. Synthese von chiralen Dienen	4565
4. Chirale Phosphan-Olefin-Liganden	4568
5. Chirale Amin-Olefin-Liganden	4570
6. Chirale Diene als Liganden in der asymmetrischen Katalyse	4570
7. Andere Anwendungen chiraler Diene	4575
8. Zusammenfassung	4576

Olefinliganden in der Regel schwächer an Übergangsmetalle binden als pnicogenhaltige Liganden, ist der Austausch rasch und vollständig, sodass optisch aktive Katalysatorsysteme in situ hergestellt werden können. Auch wenn einige Übergangsmetall-Monoolefin-Komplexe kommerziell erhältlich sind (Schema 1, z. B. **2**, **3** und **10**), enthalten doch die meisten verfügbaren Komplexe Diolefin-Donorliganden wie cod, nbd oder dcp.^[4] Besonders hervorzuheben ist $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (**8**), eine phosphoranfreie Pd^0 -Quelle, die häufig als Katalysatorvorläufer bei Kreuzkupplungen eingesetzt wird.^[5,6] Der Komplex $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]$ (**9**), auch bekannt als Karstedt-Katalysator, wird für Hydrosilylierungen im industriellen Maßstab verwendet.^[7]

Das erste chirale Olefin wurde von Cope et al. im Rahmen wegweisender Untersuchungen zur molekularen Asymmetrie von Olefinen erhalten.^[8] Es handelt sich um (*E*)-Cycloocten (**11**), das infolge der eingeschränkten Drehbarkeit um die olefinische Doppelbindung planar-chiral ist^[9] und dessen Isolierung in enantiomerenreiner Form in Schema 2 beschrieben ist. Zunächst wurde ein chirales Amin mit dem Zeise-Salz (**1**) zu **12** umgesetzt. Anschließend



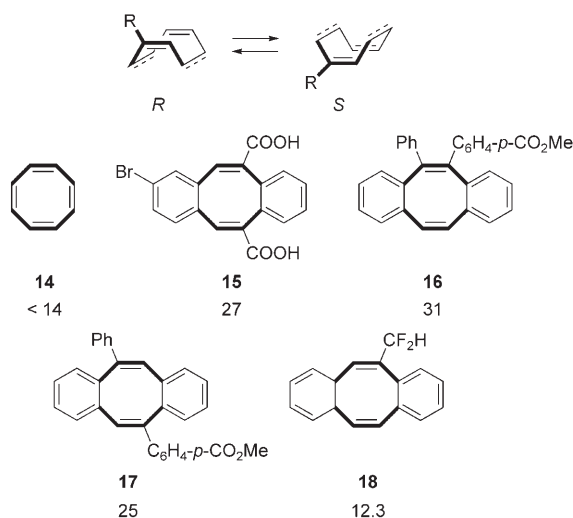
[*] Dr. C. Defieber, Prof. Dr. E. M. Carreira
Laboratorium für Organische Chemie
ETH Zürich
8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-632-1328
E-Mail: carreira@org.chem.ethz.ch
Prof. Dr. H. Grützmaier
Laboratorium für Anorganische Chemie
ETH Zürich
8093 Zürich (Schweiz)



Schema 2. Isolierung von enantiomerenreinem (*E*)-Cycloocten ((-)-*P*-11) nach Cope et al.

wurde dieses durch Olefinaustausch mit *rac*-(*E*)-Cycloocten^[10] in ein Paar diastereomerer Pt-Komplexe (**13**) überführt, das durch fraktionierende Kristallisation getrennt wurde. Das enantiomerenreine chirale Olefin (-)-*P*-**11**, das sich als bemerkenswert stabil erwies (Racemisierungsbarriere: 35.6 kcal mol⁻¹), wurde anschließend durch Behandlung mit KCN freigesetzt.^[11]

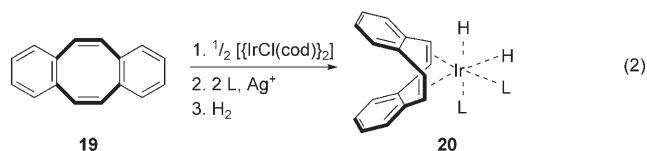
Bei Untersuchungen zur Elektronendelokalisierung in aromatischen und antiaromatischen Molekülen wurde die Inversion von Cyclooctatetraen (**14**)^[12] und Derivaten des



Schema 3. Inversionsbarrieren ΔG_{inv} einiger planar-chiraler Cyclooctatetraenderivate in kcal mol⁻¹.

planar-chiralen Dibenzocyclooctatetraens (dbcot, **19**) eingehend studiert (Schema 3). Die Racematspaltung auf dem Weg über die Brucinsalze ermöglichte es Mislow und Perlmutter bereits 1962, die Enantiomere des Dibenzocyclooctatetraenderivats **15** zu trennen.^[13] Die Barriere für die über einen planaren antiaromatischen Übergangszustand unter Racemisierung verlaufende Inversion wurde auf 27 kcal mol⁻¹ geschätzt. Die Verbindungen **16** und **17** sind weitere konformativ stabile dbcot-Derivate, die als enantiomerenreine Substanzen isoliert werden konnten.^[14]

Im Gegensatz dazu sind monosubstituierte Cyclooctatetraene oder dbcot-Derivate wie **18** konformativ nicht stabil, sondern racemisieren bei Raumtemperatur.^[15] Metallkomplexe mit diesen Liganden wurden nie beschrieben, obwohl die Stammverbindung dbcot (**19**) bemerkenswert stabile Komplexe bildet. So konnten Crabtree und Douglas 1983 zeigen, dass **19** als Ligand in Rhodiumkomplexen oder in Iridiumkomplexen wie **20** selbst unter harschen Reaktionsbedingungen nicht hydriert wird [Gl. (2)].^[16] Die Stabilität der dbcot-Komplexe ist sogar so groß, dass dbcot als Katalysatorgift verwendet wurde, um zwischen homogen und heterogen katalysierten Reaktionen zu unterscheiden.^[16b]



Diolfinkomplexe zersetzen sich im Allgemeinen weniger leicht als Monoolefinkomplexe. Diese Eigenschaft kann bei ihrer Synthese aus Monoolefinkomplexen genutzt werden. Charakteristisch für alle Olefine ist die große durch die Koordination an ein Metallzentrum bedingte Veränderung spezifischer spektroskopischer Parameter. So wird die C=C-Streckschwingung um ca. 100–150 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen oder das ¹H-NMR-Signal olefinischer Protonen um ca. 1 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Ligandenaustauschreaktionen können daher einfach durch Beobachtung der Olefinsignale verfolgt werden. Cyclooctadien (cod) ist wahrscheinlich der häufigste Diolefinligand in den Komplexen später Übergangsmetalle. Diese Komplexe sind oft relativ stabil. Komplexe mit dem starrereren *endo*-Dicyclopentadien (dcp) sind dagegen selten. Der Bisswinkel dieses Liganden ist etwas größer als der von cod: Die ent-

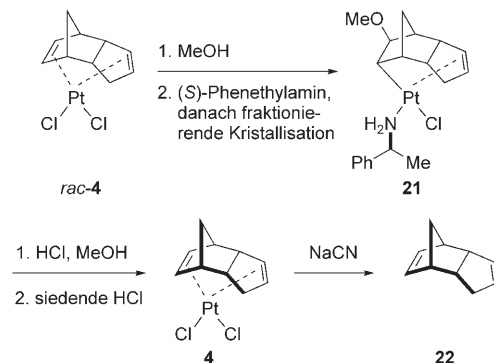


Christian Defieber, geboren 1977 in Karlsruhe, studierte Chemie an der ETH Zürich und an der Ecole Polytechnique in Palaiseau. Seine Diplomarbeit fertigte er 2003 im Arbeitskreis Carreira an. In der gleichen Gruppe schloss er 2007 seine Dissertation ab. Zurzeit arbeitet er als DAAD-Postdoktorand am California Institute of Technology in der Gruppe von Brian M. Stoltz.



Erick M. Carreira wurde 1963 in Havanna, Kuba, geboren. Er erhielt seinen BSc in der Gruppe von Scott Denmark an der University of Urbana-Champaign. Seine Doktorarbeit fertigte er in der Gruppe von David A. Evans an der Harvard University an. Nach einem Postdoktorat mit Peter Dervan am California Institute of Technology wurde er am gleichen Institut zum Professor berufen. Seit 1998 ist er Professor an der ETH Zürich.

sprechenden Werte für $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ und $[\text{PdCl}_2(\text{dcp})]$ sind 86.3 bzw. 92.5°.^[17] Nichtsdestotrotz zählen dcp-Komplexe zu den ersten isolierten Metall-Dien-Komplexen. So zeigten Paiaro et al. 1966, dass es möglich ist, dcp über $[\text{PtCl}_2(\text{dcp})]$ (**4**) in seine Enantiomere zu spalten (Schema 4).^[18] Die Reaktion von *rac*-**4** mit Methanol führte stereospezifisch zum *exo*-6-Methoxyderivat. Die Umsetzung mit (*S*)-1-Phenethyl-



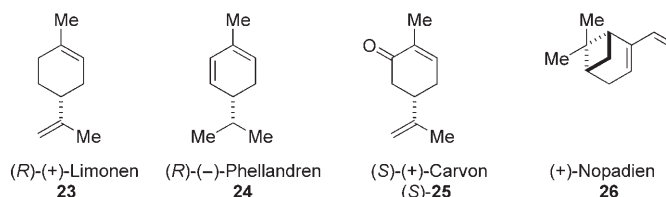
Schema 4. Racematspaltung von dcp nach Paiaro et al.

amin ergab ein Gemisch diastereomerer Komplexe, das durch fraktionierende Kristallisation getrennt wurde. Durch Behandlung mit Säure wurden das chirale Amin und die Methoxygruppe entfernt. Das entstehende enantiomerenreine $[\text{PtCl}_2(\text{dcp})]$ (**4**) wurde mit wässrigem Natriumcyanid umgesetzt, um (+)-dcp (**22**) freizusetzen.

Einige Dienliganden haben kleinere Bisswinkel. Beispielsweise beträgt er in Norbornadien(nbd)-Komplexen lediglich 70°. In nbd liegt eine Kohlenstoffbrücke zwischen den Doppelbindungen vor, die sicherstellt, dass die beiden Doppelbindungen für eine Metallkoordination geeignet angeordnet sind. Zugleich verhindert sie eine Delokalisierung der Elektronendichte und eine Isomerisierung der Doppelbindungen zu einem stabileren konjugierten System. Dies belegt der Vergleich mit 1,4-Cyclohexadien-Komplexen, die sich sehr leicht in die entsprechenden 1,3-Cyclohexadien-Komplexe umlagern. Hingegen sind zahlreiche stabile Komplexe mit Benzochinon bekannt, weil dieser Ligand nicht isomerisieren kann.^[19] Eine beeindruckende Demonstration der unterschiedlichen Stabilitäten von cod- und nbd-Komplexen ist der Vergleich von $[\text{Rh}(\text{PnP})(\text{cod})]\text{BF}_4$ mit $[\text{Rh}(\text{PnP})(\text{nbd})]\text{BF}_4$ als Katalysatorvorläufer für Hydrierungen (PnP: chelatisierender Bisphosphanligand): Der nbd-Komplex

weist wegen seiner erhöhten Labilität eine um drei Größenordnungen kürzere Induktionszeit auf.^[20]

In der Natur vorkommende Diene, einschließlich chiraler Diene, sind ebenfalls in der Lage, Komplexe mit Übergangsmetallen zu bilden (Schema 5). So synthetisierten Lewis



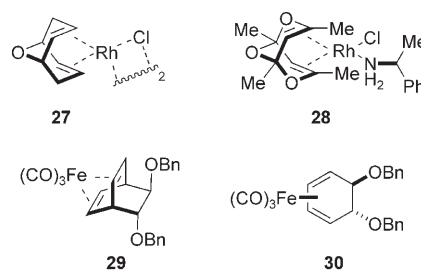
Schema 5. Für die Bildung von Rh^{I} - und Ir^{I} -Komplexen verwendete in der Natur vorkommende chirale Diene.

et al. $[[\text{RhCl}(\text{dien}^*)]_2]$ -Dimere, die durch Behandlung mit TiCl_3H_5 in situ in die entsprechenden orangefarbenen CpRh -Komplexe überführt wurden (Cp: η^5 -Cyclopentadienid, Dien*: **23**, **24**, (*S*)-**25**).^[21] ^1H -NMR-spektroskopische Messungen ergaben, dass beide Doppelbindungen des Diens an das Metall koordiniert sind. Schurig et al. konnten die Struktur von $[\text{RhCp}((\text{S})\text{-25})]$ röntgenographisch aufklären und damit ebenfalls eindeutig die Komplexbildung beider Doppelbindungen beweisen.^[22] Salzer et al. stellten $[\text{RhCp}(\text{26})]$ her, einen vom Monoterpen (–)-Myrtenal abgeleiteten chiralen Dienkomplex.^[23]

Frühe Studien zielten auch darauf ab, nicht natürlich vorkommende chirale Diene zu entwerfen und herzustellen, um ihre Koordinationseigenschaften gegenüber verschiedenen Metallen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ist die Synthese des Rh-Komplexes **27** mit einem chiralen Cyclooctadienanalogen als Ligand erwähnenswert (Schema 6).^[24] Panunzi et al. berichteten über die Synthese des chiralen Diens *tond* (1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,9-trioxabicyclo[3.3.1]nona-3,7-dien) und seine Komplexbildung in Form von **28**.^[25] über das es in seine Enantiomere getrennt wurde. Eisenkomplexe mit einem optisch aktiven Bicyclo[2.2.2]octadien- (**29**)^[26] oder 1,3-Cyclohexadien-Liganden (**30**)^[27] wurden ebenfalls dokumentiert. Alle Studien waren jedoch auf die Untersuchung der Koordinationschemie und der Reaktivität der jeweiligen metallgebundenen Olefine beschränkt. Die Eignung der Komplexe als Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese wurde nicht geprüft. Bei ihren Studien zum Einsatz von Metall-Diamin-Komplexen für die



Hansjörg Grützmaier, 1959 in Hamburg geboren, studierte an der Universität Göttingen und erwarb dort seinen Abschluss in Chemie in der Arbeitsgruppe von Herbert W. Roesky. Er arbeitete mit Guy Bertrand am Laboratoire de Chimie de Coordination in Toulouse und wurde anschließend an der Universität Heidelberg zum Privatdozenten ernannt. Nach einem Ruf an die Universität Freiburg übernahm er schließlich 2001 eine Professur an der ETH Zürich.



Schema 6. Rh^{I} - und Fe^0 -Komplexe, die nicht natürlich vorkommende chirale Diene als Liganden enthalten.

enantioselektive Transferhydrierung von Ketonen schlugen Lemaire, Sautet et al. 1998 die Untersuchung von chiralen Dienkomplexen vor.^[28] Dieser Gedanke wurde jedoch zunächst nicht weiter verfolgt.

2. Theorie der Olefin-Metall-Bindung

In dieser Übersicht liegt der Schwerpunkt auf dem Einsatz von Olefinen zur Steuerung des Verhaltens später Übergangsmetalle als Homogenkatalysatoren. Um ihr Potenzial aufzuzeigen, werden wir zunächst kurz einige grundlegende theoretische Konzepte erläutern, mit denen die besonderen Eigenschaften von Olefinliganden behandelt werden.

Die Aufklärung der elektronischen Struktur von Olefin-komplexen kann als Schnittstelle zwischen klassischer organischer Chemie und Koordinationschemie angesehen werden. Vor ungefähr sechzig Jahren beschrieb Walsh die Olefin-Metall-Bindung als Wechselwirkung zwischen einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base.^[29] Diese Beschreibung wurde von Dewar und Longuet-Higgins^[30] unter Zuhilfenahme von Molekülorbitalkonzepten sowie den Symmetrieeigenschaften der beteiligten Orbitale so verfeinert, dass ein qualitatives Bindungsmodell entwickelt werden konnte. Gemäß diesem Modell wird eine σ -Bindung gebildet, indem vom π_p -Orbital des Olefins Elektronendichte in ein leeres Hybridorbital des Metalls übertragen wird ($L \rightarrow M$ -Bindung, diese Wechselwirkung wird mit d (für donation) bezeichnet), und eine π -Bindung, indem Elektronendichte aus einem gefüllten Hybridorbital des Metalls in ein ursprünglich leeres antibindendes π_p^* -Orbital des Olefins übertragen wird ($M \rightarrow L$ -Rückbindung, diese Wechselwirkung wird mit b (für back donation) bezeichnet). Die beiden Wechselwirkungen sind synergistisch (Schema 7).

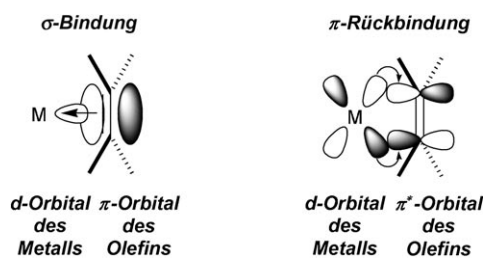
Durch die Analyse zahlreicher Metall-Olefin-Komplexe erkannten Chatt und Duncanson^[31] schon sehr frühzeitig, dass sich selbst bei strukturell ähnlichen Olefinen die Metall-Olefin-Bindungsenergien deutlich unterscheiden können. Dies wurde insbesondere an den beiden Grenzfällen $[Ag(olefin)]^+$ und $[PtX_3(olefin)]^-$ deutlich. Während die bindenden Wechselwirkungen bei den Ag-Komplexen hauptsächlich auf der $L \rightarrow M$ -Bindung beruhen, ist die Stabilität der Pt-Komplexe in hohem Maße auf die $M \rightarrow L$ -Rückbindung zurückzuführen. Erstaunlicherweise gelang es erst kürzlich, einen homoleptischen Silber-Ethen-Komplex, $[Ag(C_2H_4)_3]^-$, zu isolieren und strukturell zu charakterisieren.^[32]

Die Stabilität dieser Verbindung beruht im Wesentlichen auf dem sehr schwach koordinierenden Aluminat-Anion. Dieser Befund ist vollständig in Einklang mit der These von Chatt, dass Silber-Ethen-Komplexe umso stabiler werden, je stärker ionisch das Silbersalz ist.^[31b]

Es besteht Einigkeit darin, dass die Rückbindung mit der Hauptquantenzahl des Metallzentrums zunimmt. Die Stabilitäten der Komplexe eines bestimmten Olefins folgen häufig demselben Trend. Da zunehmende Rückbindung eine zunehmende Änderung der Hybridisierung des koordinierenden olefinischen Kohlenstoffatoms von sp^2 zu sp^3 bewirkt, wird auch das NMR-Signal dieses Kohlenstoffatoms zu immer niedrigeren Frequenzen verschoben. Aus diesem Grund kann die Koordinationsverschiebung $\Delta\delta = (\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}})$ für eine erste Einschätzung der Stabilität eines bestimmten Olefinkomplexes herangezogen werden.^[33] An den Anionen vom Zeise-Typ $[M(C_6F_5)_3(C_2H_4)]^-$ ($M = Pd, Pt$) mit $\delta(^{13}C) = 97.6$ ppm für Pd und 78.9 ppm für Pt konnte dies anschaulich illustriert werden.^[34] In derselben Veröffentlichung wurden auch die vergeblichen Versuche, den analogen Nickelkomplex zu isolieren, sowie eine theoretische Studie der Komplexe $[MCl_3(C_2H_4)]^-$ ($M = Ni, Pd, Pt$) beschrieben. Sowohl bei den $C_6F_5^-$ - als auch bei den Cl-Komplexen sind die Verbindungen von Platin wesentlich stabiler als die der anderen Metalle und können einfach isoliert und gelagert werden. Es ist jedoch schwierig, a priori die relativen Beiträge von $L \rightarrow M$ -Bindung und $M \rightarrow L$ -Rückbindung zur Stabilität eines Komplexes abzuschätzen.

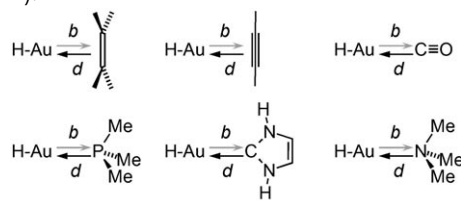
Moderne theoretische Ansätze nutzen für die Analyse der Bindung in Organometallverbindungen Energie- und Ladungsaufteilungsschemata wie die Extended-Transition-State(ETS)-Methode von Ziegler und Rauk^[35] oder die Charge Decomposition Analysis (CDA) von Frenking et al.^[36] Beispiele solcher Analysen sind in den Tabellen 1 und 2 für einige wichtige an ein AuH-Fragment gebundene Liganden aufgelistet.^[37] Die CDA-Methode kann als „quantifiziertes“ DCD-Modell angesehen werden. Sie liefert Informationen über die σ -Bindung, die π -Rückbindung und abstoßende Wechselwirkungen. Dabei werden folgende Orbitalbeiträge zur Ladungsverteilung berücksichtigt: a) das Mischen der besetzten Ligandenorbitale mit den leeren Orbitalen des Metallkomplexfragments, das den σ -Bindungsterm d ergibt, b) das Mischen der unbesetzten Ligandenorbitale mit den besetzten Orbitalen des Metallkomplexfragments, das den π -Rückbindungsterm b liefert, c) die Wechselwirkung zwischen den besetzten Ligandenorbitalen und den besetzten Orbitalen des Metallkomplexfragments, die zur abstoßenden Polarisierung r führt. Was den nichtklassischen Term Δ betrifft, der sich aus dem Mischen der unbesetzten Orbitale beider Fragmente ergibt, so sollte dieser in einem Donor-Akzeptor-Komplex nahezu null sein, da alle Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten auf dem Mischen von besetzten mit unbesetzten Orbitalen beruhen sollten. Sollte dieser Term jedoch von null abweichen, so wird der Metall-Ligand-Komplex nicht angemessen durch das DCD-Modell beschrieben. Der Term Δ dient somit als Kontrollterm.

Obwohl einige Vorsicht hinsichtlich Verallgemeinerungen angebracht ist, zeigt ein Vergleich der Daten in Tabelle 1, dass Olefine ähnlich gute Donoren wie die beliebten N-heterocy-



Schema 7. Das Dewar-Chatt-Duncanson (DCD)-Modell der Olefin-Metall-Bindung.

Tabelle 1: CDA-Analysen für einige HAu-L-Komplexe (DFT, B3LYP, Basissatz II^[36b]).



L	d	b	d/b
C ₂ H ₄	0.36	0.13	2.9
C ₂ H ₂	0.16	0.12	1.3
CO	0.27	0.22	1.2
PMe ₃	0.53	0.16	3.3
Imidazol-2-yliden	0.36	0.12	3.0
NMe ₃	0.20	0.01	32.7

clischen Carbene (NHCs)^[38] und stärkere als CO sind. Wie erwartet sind Phosphane besonders starke und Amine sowie Alkine besonders schwache Donoren. Da sich auch die Akzeptoreigenschaften von Olefinen und NHCs stark ähneln, ist das *d/b*-Verhältnis beider Ligandenklassen ebenfalls sehr ähnlich. Phosphane wiederum sind nicht nur erstaunlich gute Donoren, sondern wegen der Wechselwirkung unbesetzter P-R-σ*-Orbitale mit besetzten (d,s,p)-Hybridorbitalen des Metalls auch gute Akzeptoren (siehe unten). Amine dagegen sind nicht nur schwache Donoren, sondern auch besonders schwache Akzeptoren, was ein sehr großes *d/b*-Verhältnis zur Folge hat (32.7 für NMe₃).

Eine Abschätzung der intrinsischen Bindungsenergie ΔE_{int} , d. h. der Bindungsenergie zwischen dem Komplexfragment $[X_nM]^*$ und dem Ligand L^* , wobei der Stern andeuten soll, dass die Strukturparameter identisch sind mit denen im Komplex $[MX_nL]$, kann mit dem ETS-Schema erhalten werden. Dabei wird ΔE_{int} gemäß Gleichung (3) in drei

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (3)$$

Wechselwirkungsterme zerlegt. Der erste Term, ΔE_{Pauli} , quantifiziert die Pauli-Abstoßung zwischen den Elektronen der beiden Fragmente, die elektrostatische Anziehung zwischen den Fragmenten wird durch ΔE_{elstat} wiedergegeben, und ΔE_{orb} steht für den Orbitalwechselwirkungsterm, der den Energiegewinn beim Mischen beider Fragmentorbitale quantitativ beschreibt. Tabelle 2 listet diese Energien für die HAu-L-Komplexe aus Tabelle 1 auf.

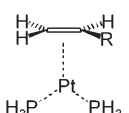
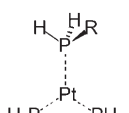
Tabelle 2: ETS-Analysen für die HAu-L-Komplexe von Tabelle 1 (DFT, B3LYP, Basissatz II^[36b]). Alle Energien sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

L	ΔE_{int}	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}
C ₂ H ₄	-27.6	116.5	-90.9	-53.2
C ₂ H ₂	-26.6	118.5	-91.4	-53.8
CO	-34.2	154.2	-120.3	-68.1
PMe ₃	-43.8	153.5	-144.3	-53.0
Imidazol-2-yliden	-52.7	174.1	-173.3	-53.5
NMe ₃	-29.9	82.5	-81.7	-30.7

Die Daten machen deutlich, dass man bei der Diskussion von Komplexstabilitäten Vorsicht walten lassen muss, wenn sich diese einzig auf Orbitalwechselwirkungen stützt, denn ΔE_{orb} unterscheidet sich innerhalb der Reihe der HAu-L-Komplexe nicht wesentlich, wenn man vom Aminkomplex $[HAu(NMe_3)]$ absieht. Der Abstoßungsterm ΔE_{Pauli} wirkt sich bei Liganden mit eher diffusen besetzten π -Orbitalen wie C₂H₄, C₂H₂ und CO ungünstig aus und wird nicht durch eine starke elektrostatische Wechselwirkung ΔE_{elstat} ausgeglichen. Dagegen ist ΔE_{elstat} bei NHC-Komplexen so groß, dass sie ΔE_{Pauli} nahezu vollständig kompensiert. Daher sind die NHCs zusammen mit den Phosphanen die am stärksten bindenden Liganden in dieser Reihe, was in Einklang mit experimentellen Beobachtungen ist.

Berechnungen an $[Pt(PH_3)_2L]$ -Komplexen (L: Olefin oder Phosphan) ergaben einige interessante Trends bezüglich des jeweiligen Bindungsverhaltens (Tabelle 3).^[39] Bei Olefinen, insbesondere beim elektronenarmen Acrylnitril, wird

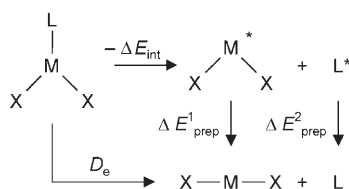
Tabelle 3: CDA- und ETS-Analysen von Pt-Olefin- und Pt-Phosphan-Komplexen (DFT, B3LYP, Basissatz II^[36b]). Alle Energien sind in kcal mol⁻¹ angegeben.

	R	d	b	d/b	D_e	ΔE_{int}
	H	0.51	0.38	1.33	15.4	-56.9
	CN	0.47	0.42	1.13	17.6	-62.8
	F	0.51	0.40	1.27	11.9	-58.9
	NH ₂	0.51	0.38	1.35	6.6	-54.7
	OH	0.50	0.37	1.37	9.9	-53.9
	H	0.38	0.23	1.67	9.7	-28.3
	CN	0.35	0.29	1.20	11.4	-30.1
	F	0.46	0.34	1.35	19.6	-44.3
	NH ₂	0.49	0.27	1.78	14.2	-35.8
	OH	0.47	0.30	1.53	16.3	-38.7

der Beitrag der Rückbindung wichtig.^[40] Bei Phosphanen, insbesondere bei elektronenreichen, dagegen kommt ein wesentlicher Beitrag zur Bindung von der Elektronenübertragung vom Ligand auf das Metall. Der Einfluss des Substituenten R ist nach den Rechnungen bei den Phosphan-Komplexen größer als bei den Olefin-Komplexen, was darauf hindeutet, dass die elektronischen Eigenschaften eines Übergangsmetallkomplexes im Fall von Phosphanliganden einfacher durch Änderung der Substituenten am Liganden beeinflusst werden können als im Fall von Olefinliganden.

Neben der intrinsischen Wechselwirkungsenergie ist auch die adiabatische Dissoziationsenergie D_e aufschlussreich (Schema 8). Diese Energie muss aufgewendet werden, um einen gegebenen Komplex $[MX_2L]$ so in die Fragmente $[MX_2]$ und L zu zerlegen, dass beide in ihren Grundzustandsstrukturen vorliegen. Sie gibt ein realistischeres Bild als die intrinsische Dissoziationsenergie $-\Delta E_{\text{int}}$ (siehe oben). D_e ist immer um die Summe der Energien ΔE_{prep}^1 und ΔE_{prep}^2 – das sind die Energien, die aufgebracht werden müssen, um die beiden Fragmente $[MX_2]$ und L sowohl sterisch als auch elektronisch für die Bindungsbildung vorzubereiten – niedriger als ΔE_{int} , d. h. $D_e = -\Delta E_{\text{int}} - (\Delta E_{\text{prep}}^1 + \Delta E_{\text{prep}}^2)$.

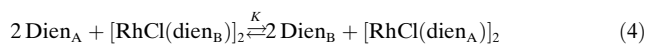
Häufig unterscheidet sich D_e nicht allzu sehr von ΔE_{int} , beispielsweise wenn nur geringe Veränderungen der Winkel



Schema 8. Graphische Darstellung der Beziehungen zwischen der adiabatischen Dissoziationsenergie D_e , den Energien zur Vorbereitung der Fragmente für die Bindung ($ΔE^1_{prep}$ und $ΔE^2_{prep}$) und der intrinsischen Wechselwirkungsenergie $ΔE_{int}$.

nötig sind, um von den Grundzustandsstrukturen $[MX_2]$ und L zu den angeregten „bindungsbereiten“ Zuständen $[MX_2]^*$ und L^* zu gelangen. Die Energien $ΔE^2_{prep}$ zur Vorbereitung des Liganden für die Bindung sind besonders bei Olefinen sehr groß und können daher zu einem drastischen Unterschied zwischen D_e und $ΔE_{int}$ führen. Der Hauptgrund für die großen $ΔE^2_{prep}$ -Werte bei der Bindung von Olefinen an Metalle ist der hohe Energiebetrag, der für die Verlängerung der starken C-C-Doppelbindung und die Rehybridisierung der Kohlenstoffatome von einer sp^2 - zu einer sp^3 -Valenzelektronenkonfiguration benötigt wird. Dies führt letzten Endes dazu, dass Olefine relativ schwach gebundene Liganden sind.

Schon 1969 wurden von Hogeveen et al. die relativen Stabilitäten verschiedener Rhodium-Dien-Komplexe^[41] und die relativen Geschwindigkeiten ihres Ligandenaustauschs untersucht.^[42] Bei der Zugabe eines chelatisierenden Diens zur Lösung des Rhodiumkomplexes eines anderen Diens läuft eine Austauschreaktion gemäß Gleichung (4) ab. Die



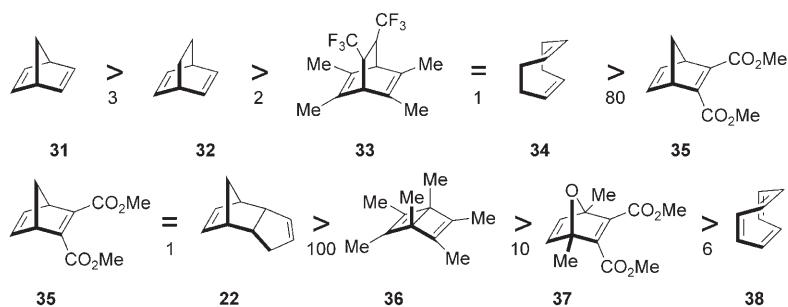
Gleichgewichtskonstante K der Reaktion ist gemäß Gleichung (5) definiert. Das Ausmaß des Austauschs wurde durch

$$K = \frac{[\text{Dien}_B]^2 [[\text{RhCl}(\text{dien}_A)]_2]}{[\text{Dien}_A]^2 [[\text{RhCl}(\text{dien}_B)]_2]} \quad (5)$$

die Integration geeigneter NMR-Signale der vier beteiligten Komponenten ermittelt. Die Gleichgewichtseinstellung verlief in der Regel bei Raumtemperatur rasch. Die Zahlen in Schema 9 geben die Gleichgewichtskonstante K jeweils für die benachbarten Verbindungen als Dien_A und Dien_B an.

Die Reihenfolge der Komplexstabilitäten ist ein Resultat a) der Geometrie des Diens und b) der Art der Substituenten. Die stabilsten Komplexe sind die mit Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**31**) und Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**32**), die beide einen ähnlichen Bisswinkel sowie keine sterische Hinderung um die Doppelbindungen aufweisen. Neben dem Chelateffekt durch die beiden unmittelbar benachbarten Doppelbindungen könnte bei diesen gespannten Gerüsten ein zusätzlicher Aspekt eine Rolle spielen: Die η^2 -Koordination eines Olefins an ein Metallatom führt zu einer Pyramidalisierung der beteiligten Kohlenstoffatome, was besonders starke Metall-

Olefin-Bindungen zur Folge hat. Quantenchemische Berechnungen an einfachen Modellkomplexen mit spezifischen Pyramidalisierungswinkeln ergaben eine bedeutende Verstärkung der Metall-Olefin-Bindung gegenüber den Komplexen der planaren Olefine.^[36c,43] Die Pyramidalisierung der Doppelbindungs-Kohlenstoffatome hat hauptsächlich zwei elektronische Effekte: a) eine Erniedrigung der Energie des π^* -LUMO, wodurch es zu einem besseren Akzeptor von Elektronendichte des Metalls wird, und b) eine Erniedrigung der Energie $ΔE^2_{prep}$, die für die Vorbereitung des Olefins zur Bindung benötigt wird (siehe Schema 8).



Schema 9. Vergleich der Stabilitäten von Rh-Komplexen verschiedener Dienliganden.

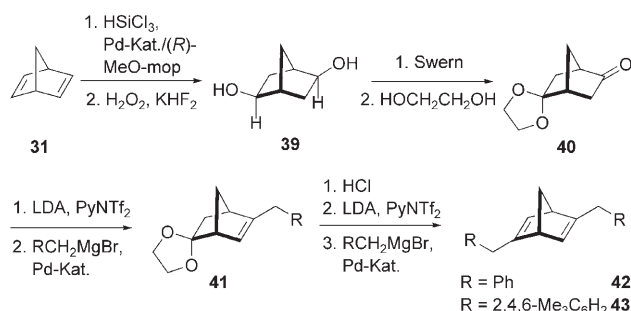
(+)-dcp (**22**) weist – verglichen mit **31** und **32** – eine drastisch reduzierte Bindungsaffinität zu Metallen auf. Als Gründe werden die nichtparallele Anordnung des Diensystems sowie der große Abstand der beiden Doppelbindungen voneinander (3.12 Å) angenommen. Verglichen mit den Bicyclen **31** und **32** sind sowohl 1,5-Cyclooctadien (**34**) als auch Cyclooctatetraen (**38**) flexible Moleküle. Daher führt ihre Koordination an ein Metallatom zu einem beträchtlichen Verlust an Entropie verglichen mit der des freien Diens, was die Komplexbildung trotz der scheinbar optimalen Bisswinkel energetisch weniger attraktiv macht. Der ähnliche Abstand zwischen den beiden Doppelbindungen in $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ und im freien Dien (2.87 bzw. 2.8 Å) legt jedoch nahe, dass cod trotz des ungünstigen Entropieeffekts relativ stark an das Metall bindet.^[44] Die Instabilität des Cyclooctatetraenkomplexes ist wahrscheinlich auf eine Kombination der Effekte großer Abstand zwischen den nichtkonjugierten Doppelbindungen (3.12 Å) und Entropieabnahme zurückzuführen. Im Allgemeinen stabilisieren elektronenziehende Substituenten Metall-Olefin-Komplexe, und elektronenliefernde Substituenten wirken destabilisierend. Dieser Befund kann mithilfe des DCD-Modells verstanden werden (siehe Tabelle 3). Zusätzlich zu rein elektronischen Effekten müssen jedoch auch sterische Effekte berücksichtigt werden. Elektronenliefernde Substituenten wie in **33** oder **36** bewirken verglichen mit dem unsubstituierten Dien **32** eine Destabilisierung. Die geringen Stabilitäten der Komplexe mit den symmetrisch substituierten Dienen **35** und **37** sind eher überraschend, wenn man den elektronenziehenden Effekt der Methoxycarbonylgruppe bedenkt. Möglicherweise wird hier der günstige elektronische Effekt vollständig durch die große sterische Hinderung durch die Substituenten ausgeglichen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Befunde lassen sich folgendermaßen zusammenzufassen: Betrachtet man die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} , so sollten Olefine keine schlechteren Liganden für Metallkomplexe sein als viele andere Verbindungen. Doch vor allem die große Energie, die zur Vorbereitung der Bindung benötigt wird (ΔE_{prep}^2), und der große Pauli-Abstoßungsterm ΔE_{Pauli} führen dazu, dass einfache Olefine trotzdem nur schwach gebundene Liganden sind. Strukturell präorganisierte Olefine und insbesondere Diene können jedoch hervorragende Steuerungsliganden sein, wenn entweder ein starres Ligandenrückgrat eine kinetische Stabilisierung des Komplexes verursacht oder elektronenziehende Substituenten oder eine Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome im Grundzustand des freien Olefins den Komplex elektronisch stabilisieren. In logischer Konsequenz dieser Überlegungen sollten Olefinanaloga ungesättigter p-Blockelemente wie Silaethene ($\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$), Disilene ($\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$) und Phosphaalkene ($\text{RP}=\text{CR}_2$) als Liganden für die homogene Übergangsmetallkatalyse getestet werden, da sie fester an Übergangsmetalle binden.^[45] Solche Ideen bedürfen noch einer praktischen Umsetzung, doch die Voraussetzungen für den Einsatz von Olefinen als Steuerungsliganden in der Katalyse sind geschaffen.

3. Synthese von chiralen Dienen

Trotz der großen Zahl an Untersuchungen zur Koordinationschemie von Metall-Olefin-Komplexen sind Anwendungen dieser Komplexe in der Katalyse selten.^[28] Dies könnte an der weit verbreiteten Meinung liegen, dass solche Komplexe eine eher geringe Stabilität aufweisen. Daher sollte ein chirales, chelatisierendes Olefin im Verlauf eines Katalysezyklus leicht vom Metall dissoziieren, was unmittelbar eine niedrige asymmetrische Induktion nach sich zöge. Die Labilität von Metall-Olefin-Komplexen muss sicherlich berücksichtigt werden, wenn es um deren Einsatz in der Katalyse geht. Nichtsdestotrotz wurde seit der ersten Beschreibung chiraler Olefine durch die Arbeitsgruppen von Carreira und Hayashi bereits eine beachtliche Zahl asymmetrischer Prozesse vorgestellt, die mit hoher Effizienz durch chirale Olefinkomplexe katalysiert werden.^[46] In einigen Fällen übertreffen die chiralen Olefine sogar konventionelle Liganden wie Phosphane. In den Abschnitten 3–5 wird die Synthese der verschiedenen Ligandengerüste kurz beschrieben und diskutiert; die Abschnitte 6 und 7 widmen sich den Anwendungen in der Katalyse.

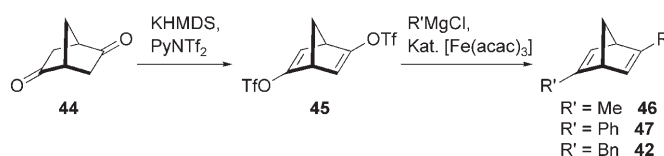
Hayashi et al. beschrieben die Synthese eines chiralen Bicyclo[2.2.1]heptadiens, das als chiraler Ligand in einem asymmetrischen Prozess (der Addition von Phenylboronsäure an Cyclohex-2-enon) Verwendung fand (Schema 10).^[47] Die Synthese begann mit einer katalytischen, asymmetrischen Hydrosilylierung von nbd (**31**) in Gegenwart von Pd/(R)-MeO-mop, wobei das optisch aktive Diol **39** in 99% ee erhalten wurde.^[48] Eine Swern-Oxidation und das Schützen einer der beiden entstehenden Carbonylgruppen als Acetal lieferte das Acetalketon **40**. Auf die Bildung des Alkenyltriflats folgte eine Kreuzkupplung mit BnMgBr in Gegenwart von [PdCl₂(dppf)] (dppf: 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferro-



Schema 10. Synthese der chiralen Bicyclo[2.2.1]heptadiene **42** und **43** nach Hayashi et al. MeO-mop: 2-Diphenylphosphanyl-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl, LDA: Lithiumdiisopropylamid, PyNTf₂: N-(Pyrid-2-yl)bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

cen). Die Wiederholung der Reaktionsschritte mit der anderen Carbonylgruppe führte letztendlich zu (1*R*,4*R*)-2,5-Dibenzylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**42**). (Der sterisch gehinderte Ligand **43** wurde analog synthetisiert.)

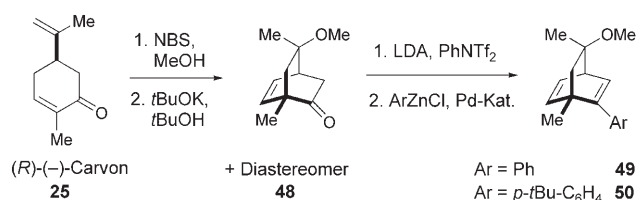
Die sequenzielle Einführung der beiden Seitenketten reduziert die Effizienz dieser Syntheseroute deutlich. Eine gleichzeitige Einführung beider Substituenten war jedoch zunächst aufgrund von Schwierigkeiten bei der Isolierung des Bistriflats **45** (siehe Schema 11) nicht möglich. Kürzlich wurde jedoch ein optimierter Prozess beschrieben, mit dem Me-, Ph- oder Bn-Substituenten gleichzeitig eingeführt werden können (Schema 11).^[49]



Schema 11. Optimierung der Synthese von chiralen Bicyclo[2.2.1]heptadienen. KHMDS: Kaliumhexamethyldisilazid, acac: Acetylacetonat.

Ein Nachteil des Bicyclo[2.2.1]heptadiens **47** ist seine relativ kurze Lebensdauer. So zersetzte sich eine Probe von **47** in CDCl₃ in weniger als 24 Stunden. Diese Instabilität wird der Styroleinheit am gespannten Bicyclo[2.2.1]-Gerüst zugeschrieben. In dieser Struktureinheit ist die Energie des π^* -Orbitals gegenüber der eines nichtkonjugierten Olefins deutlich abgesenkt, was zur Folge hat, dass die Verbindung leicht radikalisch oder säurekatalysiert zersetzt werden kann. Der Phenylsubstituent, der für die inhärente Instabilität des Liganden verantwortlich ist, ist aber entscheidend dafür, dass der Komplex $[\{\text{RhCl}(\textbf{47})\}_2]$ stabiler ist als die entsprechenden Komplexe der anderen Bicyclo[2.2.1]heptadiene.

Carreira et al. stellten die Synthese eines chiralen Bicyclo[2.2.2]octadiens vor (Schema 12).^[50] Die Synthese ging vom preisgünstigen, in beiden enantiomeren Formen kommerziell erhältlichen Terpen Carvon (**25**) aus. Bromierung der elektronenreicheren Doppelbindung, Abfangen des dabei entstehenden Bromoniumions durch Methanol und anschließende Enolisierung lieferten das bicyclische Keton **48**.

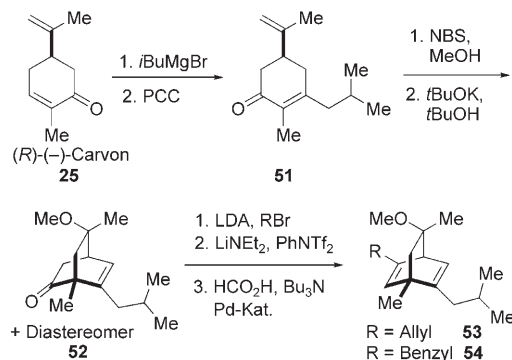


Scheme 12. Synthese der chiralen Bicyclo[2.2.2]octadiene **49** und **50** nach Carreira et al. NBS: *N*-Bromsuccinimid.

Die darauf folgende Bildung eines Vinyltriflats ermöglichte die Einführung einer Vielzahl von Arylsubstituenten (beispielsweise Ph in **49** und *p*-*t*BuC₆H₄ in **50**). Da die stereogenen Zentren aus dem chiralen Startmaterial stammen, lässt sich diese Synthese ohne Schwierigkeiten in größerem Maßstab durchführen.

Eine geringfügige Änderung der ursprünglichen Syntheseroute erlaubt es, einen zweiten Substituenten am bicyclischen Olefengerüst einzuführen (Schema 13).^[51] Eine Sequenz aus Grignard-Addition und PCC-Oxidation führte zum Enon **51**, das den in Schema 12 beschriebenen Cyclisierungsbedingungen unterworfen wurde. Das gebildete bicyclische Keton **52** kann mit zahlreichen Alkylierungsreagentien umgesetzt werden, beispielsweise mit Benzylbromid. Die Bildung des Vinyltriflats und seine Pd-katalysierte Reduktion eröffneten den Zugang zu einer Familie chiraler Bicyclo[2.2.2]octadiene mit unterschiedlichsten Substituenten (z. B. **53** und **54**). Die Synthese kann auch in großem Maßstab einfach durchgeführt werden, und die erfolgreichste Verbindung dieser Ligandenklasse ist unter dem Namen Dolefin (**54**) in beiden enantiomeren Formen kommerziell erhältlich.^[52]

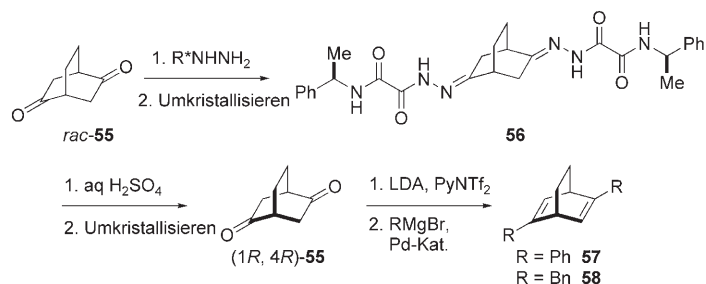
Später wurden weitere auf dem Bicyclo[2.2.2]octadiengerüst basierende Liganden vorgestellt (Schema 14).^[53] Das racemische Diketon **55** wurde durch fraktionierende Umkristallisation des mit (*R*)-5-(1-Phenylethyl)semioxamazid gebildeten Hydrazons **56** in seine Enantiomere gespalten. Das enantiomerenreine (1*R*,4*R*)-**55** wurde zunächst in sein Ditriflat überführt und dieses mit PhMgBr oder BnMgBr zu den entsprechenden 2,5-disubstituierten Bicyclooctadienen **57** bzw. **58** umgesetzt. Die niedrige Ausbeute am Schlüsselintermediat (1*R*,4*R*)-**55** (0.5 % ausgehend von *rac*-**55**) bei der Racematspaltung ist allerdings ein gravierender Nachteil



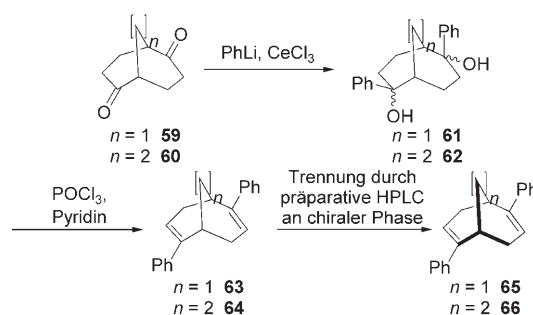
Scheme 13. Synthese der chiralen disubstituierten Bicyclo[2.2.2]octadiene **53** und **54** nach Carreira et al. PCC: Pyridiniumchlorochromat.

dieser Syntheseroute. Alternativ können die Diene durch präparative HPLC an einer chiralen stationären Phase getrennt werden.^[54]

In der Folge wurden auch Synthesen für Liganden mit einem Bicyclo[3.3.1]- oder Bicyclo[3.3.2]-Gerüst beschrieben (Schema 15).^[55] Das racemische Diketon **59** wurde mit einem Phenylcereagens umgesetzt. Die Dehydratisierung des gebildeten Diols **61** ergab 2,6-Diphenylbicyclo[3.3.1]nona-2,6-



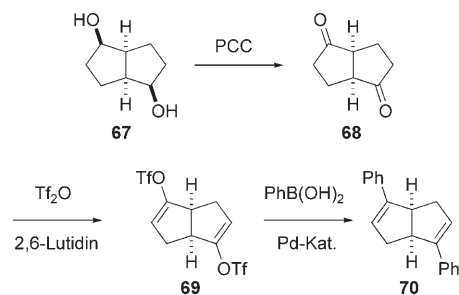
Scheme 14. Synthese der chiralen Bicyclo[2.2.2]octadiene **57** und **58** nach Hayashi et al.



Scheme 15. Synthese der chiralen Diene **65** und **66** mit einem Bicyclo[3.3.1]- bzw. Bicyclo[3.3.2]-Gerüst nach Hayashi et al.

dien. Die Enantiomerentrennung gelang durch präparative HPLC an einer chiralen stationären Phase.

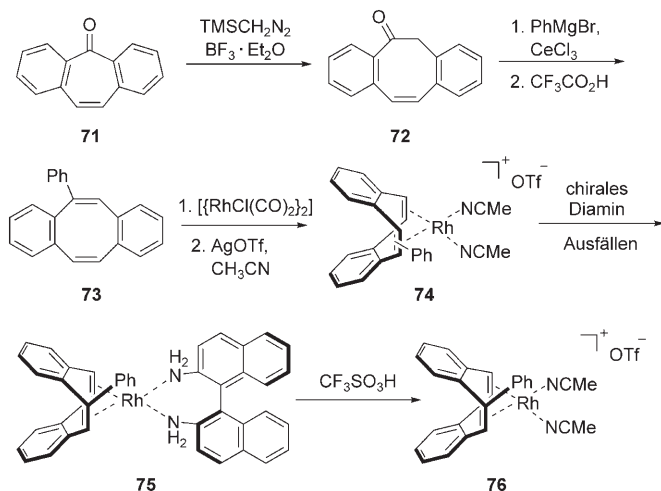
Die Arbeiten zu bicyclischen Ligandengerüsten wurden durch die kürzlich beschriebene Synthese eines chiralen Bicyclo[3.3.0]octadiens durch Lin et al. abgerundet (Schema 16).^[56] Ausgehend vom enantiomerenangereicherten Diol **67**, das durch Racematspaltung mithilfe von Lipasen



Scheme 16. Synthese des chiralen Bicyclo[3.3.0]octadiens **70** nach Lin et al.

erhalten worden war, wurde das chirale Dien **70** in einer kurzen Sequenz aus Oxidation, Vinyltriflatbildung und Pd-katalysierter Suzuki-Kreuzkupplung erhalten.

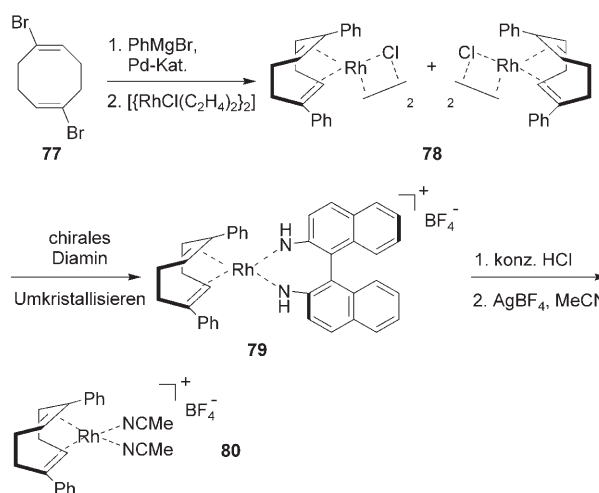
Eine große Herausforderung bei der Synthese chiraler Diene ist die irgendwann in der Sequenz erforderliche Enantiomerentrennung. Asymmetrische Katalyse, klassische Racematspaltung von Zwischenprodukten oder chromatographische Enantiomerentrennung durch HPLC an einer chiralen stationären Phase sind mögliche Lösungen dieses Problems. Grützmaier et al. verwendeten alternativ einen metallorganischen Ansatz: die Synthese diastereomerer Komplexe mit dem racemischen Dien und einem chiralen Hilfsliganden und deren Umkristallisation (Schema 17).^[57]



Schema 17. Racematspaltung eines substituierten Dibenzocyclooctatetraens durch Komplexbildung nach Grützmaier et al. TMS: Trimethylsilyl.

Die Synthese von **76** ging von kommerziell erhältlichem Dibenzosuberone (**71**) aus. Ringerweiterung, Addition eines Phenylcerreagens und Dehydratisierung ergaben **73**. Komplexbildung mit Rh^I und Ligandenaustausch mit optisch aktivem (+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin führten zu einem Gemisch der diastereomeren Komplexe. Fällung aus einer Ethanol-Hexan-Mischung ergab diastereomerenreines **75**, aus dem das chirale Diamin durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure entfernt werden konnte.

Das gleiche Konzept wurde von Hayashi et al. zur Racematspaltung von 1,5-Diphenyl-1,5-cyclooctadien mithilfe des Komplexes **78** angewendet (Schema 18).^[58] Ausgehend von 1,5-Dibrom-1,5-cyclooctadien (**77**) wurde durch Pd-katalysierte Kreuzkupplung mit PhMgBr 1,5-Diphenylcyclooctadien hergestellt, das mit $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ zu **78** umgesetzt wurde. Dieses wurde durch Koordination mit (+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin und Umkristallisation in den diastereomerenreinen Komplex **79** überführt. Behandlung mit Säure setzte ein Rhodiumdimer (nicht abgebildet) frei, das mit AgBF₄ in Acetonitril zu **80** reagierte. Das Rhodiumdimer wurde von Hayashi et al. als Katalysatorvorläufer in einer Rh-katalysierten 1,4-Addition von Phenylboronsäure an Cyclohex-2-en eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass die optische

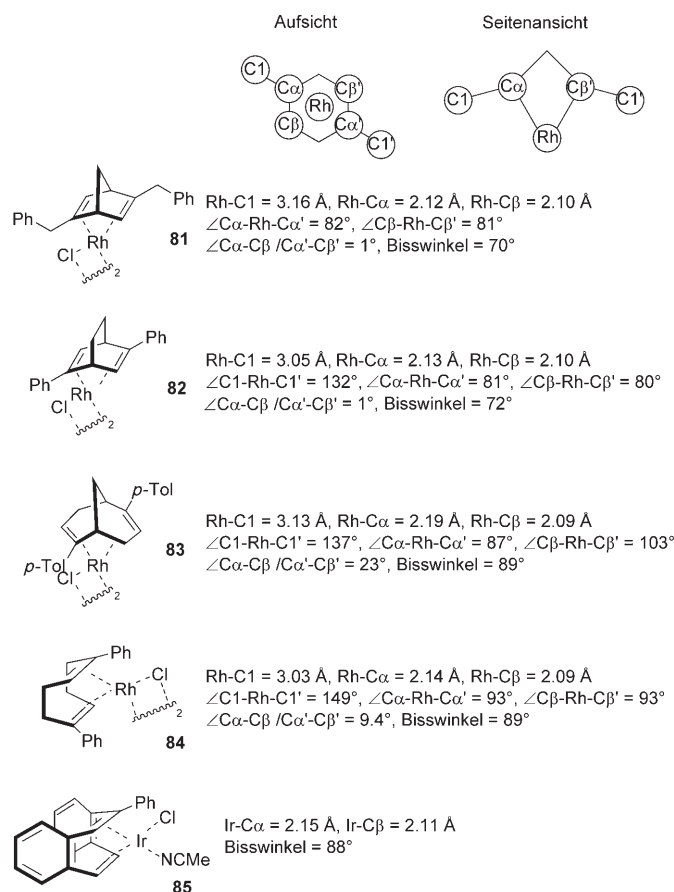


Schema 18. Racematspaltung eines substituierten Cyclooctadiens durch Komplexbildung nach Hayashi et al.

Reinheit des 1,4-Addukts stark von der Reaktionsdauer abhängt: je geringer der Umsatz, desto höher der Enantiomerenüberschuss. Wurde die Reaktion nach 20 min abgebrochen, konnte das Produkt mit 91 % ee, aber lediglich in 3 % Ausbeute isoliert werden. Nach 6 h betrug die Ausbeute 90 %, aber der Enantiomerenüberschuss nur noch 43 %. Eine mögliche Erklärung dieses Befunds ist die Racemisierung des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen, beispielsweise durch Abdissoziieren des Diens vom Rhodiumzentrum und seine erneute Koordination auf der enantiotopen Seite.

Interessant ist ein Vergleich der Daten aus Röntgenstrukturanalysen für eine Reihe von Rhodium-Dien-Komplexen (Schema 19). Wie erwartet sind die auf Bicyclo[2.2.1]- und Bicyclo[2.2.2]-Gerüsten basierenden Rhodium-Dien-Komplexe **81** und **82** strukturell ähnlich. Beide haben einen Bisswinkel von ungefähr 70°, während dieser Winkel beim Bicyclo[3.3.1]nonadien-Komplex **83** 89° beträgt, also wesentlich größer ist. Des Weiteren ist der Rh-C1-Abstand in **83** geringfügig größer als in **82** (3.13 gegenüber 3.05 Å). Im Komplex **83** sind die beiden an Rh koordinierenden Doppelbindungen ($\text{C}\alpha=\text{C}\beta$ und $\text{C}\alpha'=\text{C}\beta'$) nicht parallel zueinander, sondern um 23° gegeneinander gedreht, was dazu führt, dass die Winkel $\text{C}\alpha-\text{Rh}-\text{C}\alpha'$ und $\text{C}\beta-\text{Rh}-\text{C}\beta'$ sehr verschieden sind (87 bzw. 103°). Diese Koordinationsgeometrie unterscheidet sich deutlich von der unsubstituierten Cyclooctadienkomplexe wie $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$, in denen beide Doppelbindungen parallel zueinander sind. Die gedrehte Anordnung wird wahrscheinlich eingenommen, um die Ringspannung im verbrückenden Rückgrat zu mindern. Im Gegensatz dazu ist das 1,4-Cyclohexadiengerüst in **82** hochsymmetrisch, und die beiden an Rh koordinierenden Doppelbindungen sind nahezu parallel (1°). Beim 1,5-Diphenylcyclooctadien-Komplex **84** wiederum ist der Rh-C α -Abstand größer als der Rh-C β -Abstand (2.14 bzw. 2.09 Å). Erneut sind die beiden Doppelbindungen nicht parallel zueinander, sie sind vielmehr um 9.4° gegeneinander verdreht.

In einem innovativen Ansatz zur Synthese von chiralen Olefinen machten Trauner et al. Gebrauch von der bekannten Koordinationschemie von Dibenzylidenacetone (dba).^[59]

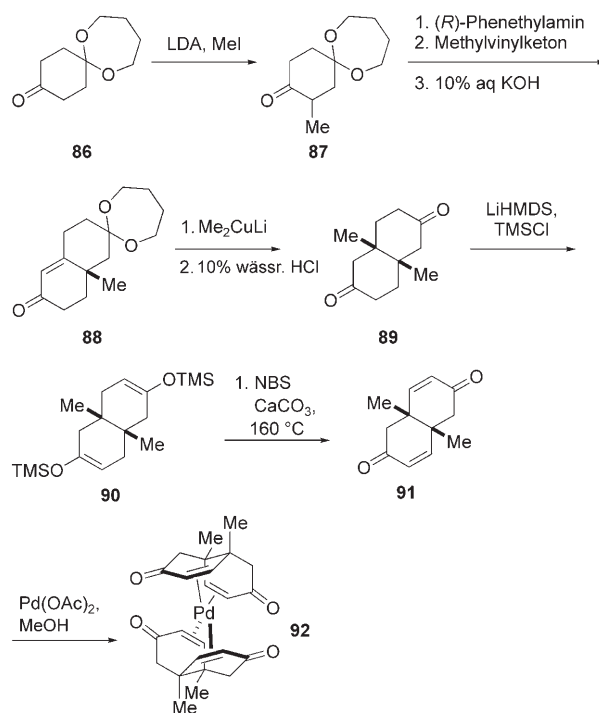


Schema 19. Strukturparameter einiger chiraler Metall-Dien-Komplexe.

Computermodellierungen hatten zur Synthese des bicyclischen chiralen Bis(enons) **91** geführt, das stabile Komplexe mit Pd⁰ bildet (Schema 20). Die unkomplizierte Synthese von **91** begann mit der Enolalkylierung des Cyclohexanons **86**. Darauf folgte die Bildung eines chiralen Imins, das die 1,4-Addition an Methylvinylketon dirigierte. Hydrolyse des Imins und Robinson-Anellierung ergaben das bicyclische Keton **88**. Konjugierte Cuprataddition und Freisetzung der Ketofunktionalität führten zum Intermediat **89**, das mit LiHMDS und TMSCl zu **90** umgesetzt wurde. Eine Sequenz aus Bromierung und Dehydrobromierung lieferte das Bis(enon) **91** in guter Ausbeute, aus dem ohne Schwierigkeiten der luft- und feuchtigkeitsunempfindliche, stabile Pd⁰ Komplex **92** gebildet werden konnte. Die außerordentliche Stabilität dieses Komplexes wurde der verstärkten Rückbindung zugeschrieben, die durch die elektronenziehenden Carbonylsubstituenten an den Doppelbindungen ausgelöst wird. Der Komplex **92** zeigte allerdings keine asymmetrische Induktion in der Pd-katalysierten Enincyclisierung.

4. Chirale Phosphan-Olefin-Liganden

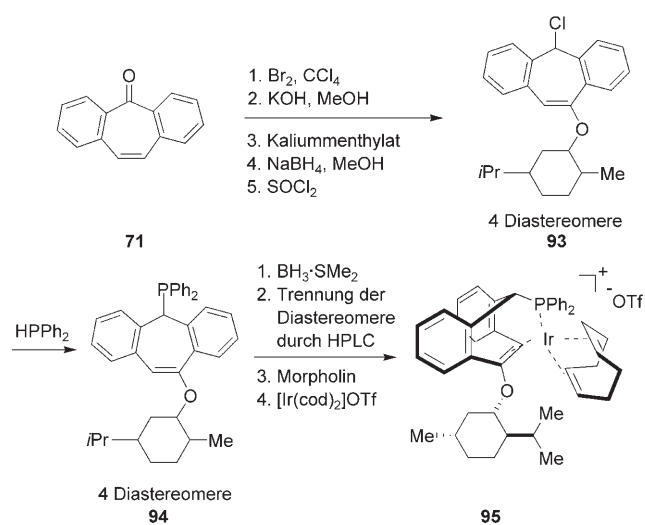
Vor kurzem wurden das Design, die Synthese und der Einsatz von Phosphan-Olefin-Hybridliganden vorgestellt, einer neuen, vielversprechenden Ligandenklasse, die die



Schema 20. Synthese des Bis(enon)-Komplexes **92** nach Trauner et al.

nützlichsten Eigenschaften beider Donorarten in einem Ligandensystem vereint: Das Phosphoratom stellt eine festere Bindung zwischen Übergangsmetall und Ligand sicher (besserer σ -Donor), und das Olefin ermöglicht es, eine chirale Umgebung in unmittelbarer Nähe zum Übergangsmetall aufzubauen.

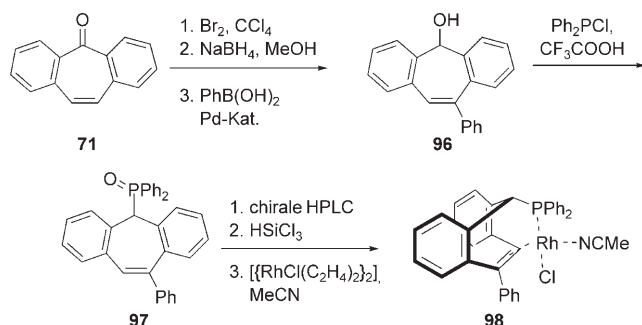
Die Gruppe von Grützmacher beschrieb den ersten Vertreter dieser Ligandenklasse (Schema 21).^[60] Ausgehend von Dibenzosuberone (**71**) führte eine Sequenz aus Bromierung und Dehydrobromierung, gefolgt von einer Umsetzung mit Kaliummenthylat und einer Reduktion des Ketons zum Diastereomergemisch des entsprechenden Alkohols, das zu



Schema 21. Synthese eines Komplexes mit einem chiralen Phosphan-Olefin-Liganden nach Grützmacher et al.

93 chloriert wurde. Ein Phosphordonorzentrum wurde durch Substitution mit HPPH_2 eingeführt. Nachdem das Phosphoratom als Phosphan-Boran-Addukt geschützt worden war, konnten die vier Diastereomere säulenchromatographisch getrennt werden. Die erhaltenen Liganden wurden in iridiumkatalysierten Hydrierungen eingesetzt, zeigten aber lediglich mittelmäßige Enantioselektivitäten (24–86 % *ee*).

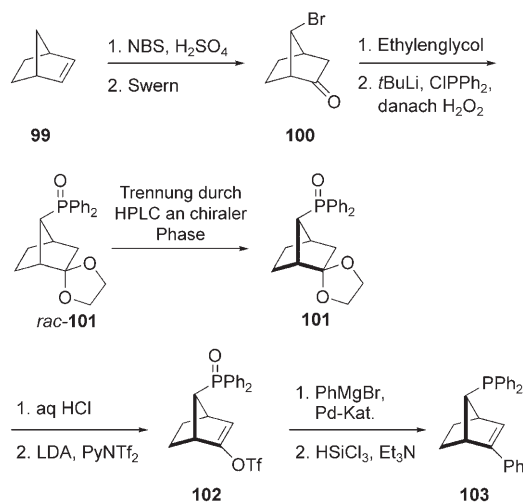
Eine Suzuki-Kreuzkupplung vereinfachte die Synthese von Phosphan-Olefin-Hybridliganden erheblich (Schema 22).^[61] Eine Umlagerung vom Arbuzov-Typ überführte



Schema 22. Beispiel für die optimierte Synthese eines Komplexes mit einem chiralen Phosphan-Olefin-Liganden.

den Alkohol **96** in das Phosphanoxid **97**. Die Enantiomere konnten durch präparative HPLC an einer chiralen stationären Phase getrennt werden. Die Reduktion von **97** mit HSiCl_3 lieferte ein phenyl- und phosphanylsubstituiertes Dibenzocycloheptatrien. Dieser Ligand wurde in rhodiumkatalysierten konjugierten Additionen (siehe Abschnitt 6.1) und iridiumkatalysierten Hydrierungen eingesetzt, doch waren die Enantioselektivitäten gering (30–67 % *ee*, siehe Abschnitt 7).

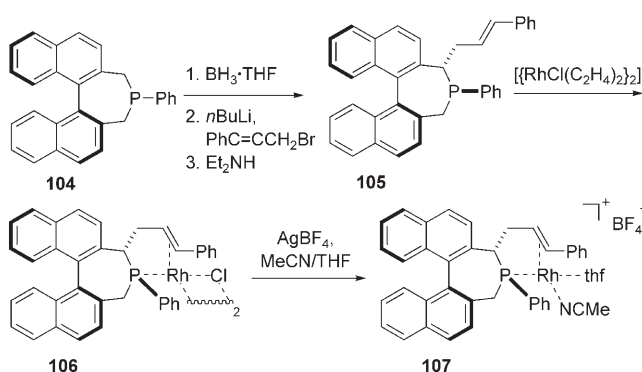
Hayashi et al. berichteten über die Synthese des Phosphan-Olefin-Hybridliganden **103** (Schema 23).^[62] Die Behandlung von Norbornen (**99**) mit hypobromiger Säure und eine anschließende Swern-Oxidation führten selektiv zu **100**.



Schema 23. Synthese eines chiralen Phosphan-Olefin-Liganden nach Hayashi et al.

Eine Reaktionssequenz aus Ketalisierung und Austausch des Brom- gegen einen Phosphanylsubstituenten ergab letztlich das bicyclische Phosphanoxid *rac*-**101**. Die Enantiomere konnten durch präparative HPLC an einer chiralen stationären Phase getrennt werden. Das enantiomerenreine **101** wurde anschließend entschützt und das erhaltene Keton zum Alkenyltriflat **102** umgesetzt. Eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung ermöglichte die Einführung eines aromatischen Substituenten anstelle des Triflatrests. Reduktion des Phosphanoxids mit HSiCl_3 lieferte schließlich den Hybridliganden **103**.

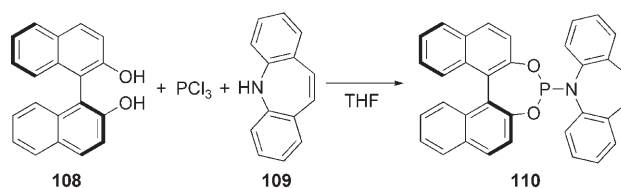
Von Widhalm et al. wurden die Synthese eines Phosphan-Olefin-Hybridliganden und seine Koordination an Rhodium vorgestellt (Schema 24).^[63] Ausgehend vom Dinaphthophos-



Schema 24. Synthese eines chiralen Phosphan-Olefin-Liganden und seine Koordination an Rhodium nach Widhalm et al.

phopin **104** wurde die Phosphaneinheit als Boranaddukt geschützt und anschließend die Seitenkette mit der Olefinfunktionalität selektiv eingeführt. Nach dem Entschützen der Phosphaneinheit wurde mit Rh^I der Komplex **107** gebildet, dessen Röntgenstrukturanalyse die Bindung über die olefinische Doppelbindung und das Phosphoratom eindeutig belegt.

Ein einfacher und direkter Zugang zu neuen Ligandensystemen ist eine notwendige Voraussetzung für deren breiten Einsatz in der organischen Synthese. Carreira et al. beschrieben die Eintopfsynthese des Phosphor-Olefin-Hybridliganden **110** ausgehend von (*S*)-Binol (**108**), PCl_3 und 5*H*-Dibenzo[*b,f*]azepin (**109**) (Schema 25).^[64] Die gewinkelte Struktur von **110** reduziert das Ausmaß der Konjugation und erhöht dadurch die Fähigkeit des Olefins zur Koordination an ein Übergangsmetall. Ein nichtchiraler Aminophosphan-

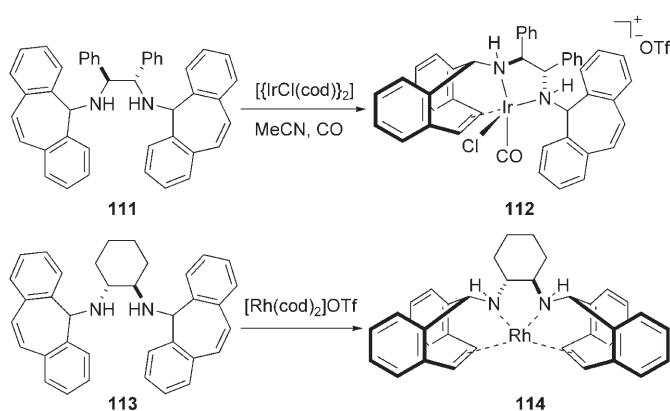


Schema 25. Synthese eines Phosphoramidit-Olefin-Liganden nach Carreira et al.

Olefin-Ligand, der ebenfalls **109** als Olefindonor enthielt, war bereits in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen eingesetzt worden und hatte dabei mit beachtlicher Selektivität die verzweigten Aldehyde geliefert.^[65]

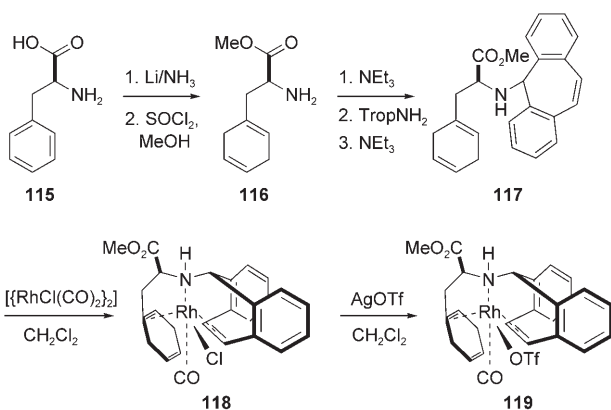
5. Chirale Amin-Olefin-Liganden

Im Gegensatz zu ihren phosphorasierten Analoga können Amin-Olefin-Hybridliganden nicht einfach oxidiert werden. Diese vorteilhafte Eigenschaft nutzten Grützmacher et al. in der Synthese der Metall-Olefin-Komplexe **112** und **114** (Schema 26).^[66] Ein chirales Diamin als Rückgrat ist in den Liganden **111** und **113** mit zwei Tropyldieneinheiten verbunden. Röntgenstrukturanalysen von **112** und **114** belegen eindeutig eine Bindung zwischen Übergangsmetall, Stickstoffatomen und olefinischen Doppelbindungen.



Schema 26. Komplexe chiraler Amin-Olefin-Liganden von Grützmacher et al.

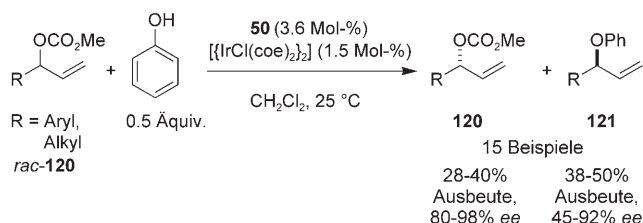
Grützmacher et al. beschrieben außerdem die Synthese des Monoamin-Diolefin-Hybridliganden **117** und seine Überführung in den Rhodiumkomplex **119** (Schema 27).^[67] Der Ligand **117** wurde aus (*S*)-Phenylalanin (**115**) durch Birch-Reduktion, Methylesterbildung und Kupplung mit Tropyldienamin erhalten.



Schema 27. Synthese eines Monoamin-Diolefin-Liganden und dessen Verwendung zur Komplexbildung nach Grützmacher et al.

6. Chirale Diene als Liganden in der asymmetrischen Katalyse

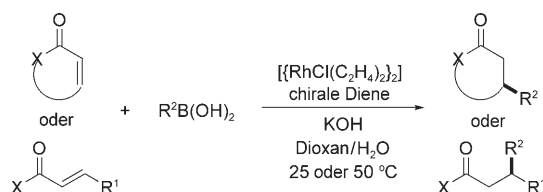
Eine der ersten Anwendungen chiraler Diene als Liganden in der asymmetrischen Katalyse war die Ir/Dien-katalysierte kinetische Racematspaltung allylischer Carbonate **120** mit Phenol (Schema 28),^[50] die die getrennten Enantiomere mit hoher Enantiomerenreinheit lieferte. Dies diente als Beweis dafür, dass es mit chiralen Diene in der Tat möglich ist, Asymmetrie in einem Prozess zu induzieren.



Schema 28. Ir/Dien-katalysierte kinetische Racematspaltung von allylischen Carbonaten.

6.1. Rhodium/Dien-katalysierte asymmetrische konjugierte Addition von Arylboronsäuren an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

Die Rh-katalysierte konjugierte Addition von Aryl- und Alkenylboronsäuren an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen ist nicht nur eine der ersten Reaktionen, in denen das Konzept von chiralen Olefinen als Steuerungsliganden in der asymmetrischen Katalyse mit Übergangsmetallen durch Hayashi et al. etabliert wurde, sondern bis heute auch das größte Anwendungsgebiet chiraler Olefinliganden (Schema 29).^[68] Wie sich herausstellte, sind die Diene für diese Umsetzung ideal geeignete Liganden und übertreffen in einigen Fällen klassische Phosphanliganden hinsichtlich der Ausbeuten.



Schema 29. Rh/Dien-katalysierte asymmetrische konjugierte Addition von Aryl- und Alkenylboronsäuren an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.

Miyaura et al. berichteten 2001, dass ein Rh(cod)-Komplex ein hochaktiver Katalysator für die konjugierte Addition von *p*-Tolylboronsäure (**123**) an Cyclohex-2-enon (**122**) ist (Tabelle 4).^[69] Dabei ist von Bedeutung, dass Rh^I-Komplexe von Cycloocten, Ethylen oder Norbornadien diese Reaktion nicht katalysieren. Diese beeindruckenden ersten Ergebnisse motivierten zu weiteren Untersuchungen mit dem Ziel, die Katalysatormenge zu reduzieren und den Durchsatz der Reaktion zu erhöhen. Mit lediglich 0.0002 Mol-% Rh war es

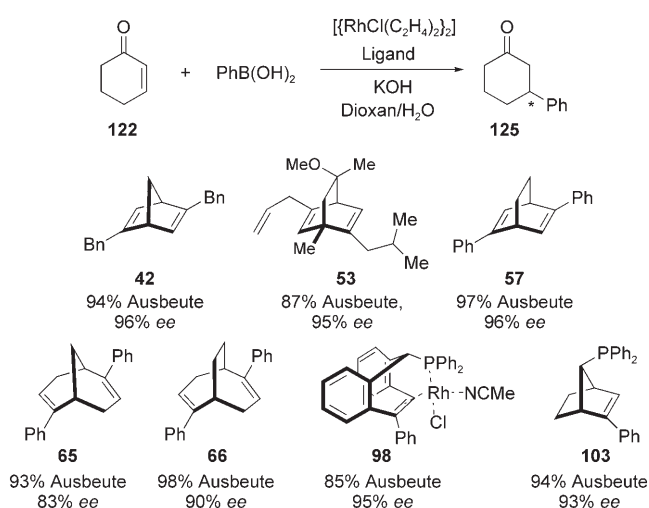
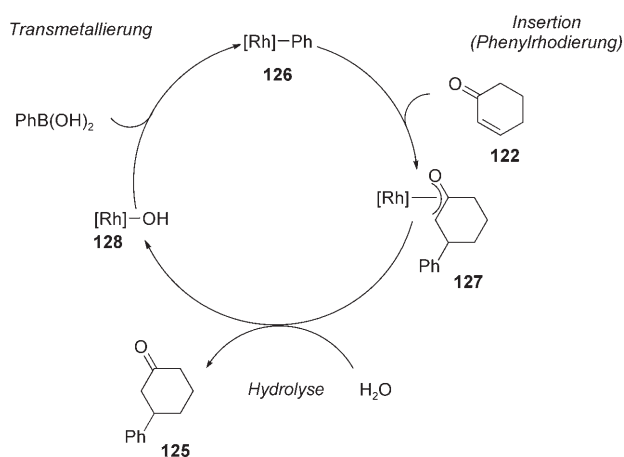
Tabelle 4: Untersuchungen zur Rh/Dien-Katalyse durch Miyaura et al.; TON: Umsatzzahl.

Eintrag	Mol-% Katalysator	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]	TON
1	0.01	90	16	98	9800
2	0.005	90	24	67	13400
3	0.005	90	36	97	18400
4	0.001	100	36	97	97000
5	0.0005	100	36	96	192000
6	0.0002	100	36	75	375000

möglich, das 1,4-Addukt **124** nach 36 h Reaktionsdauer in 75 % Ausbeute zu erhalten.

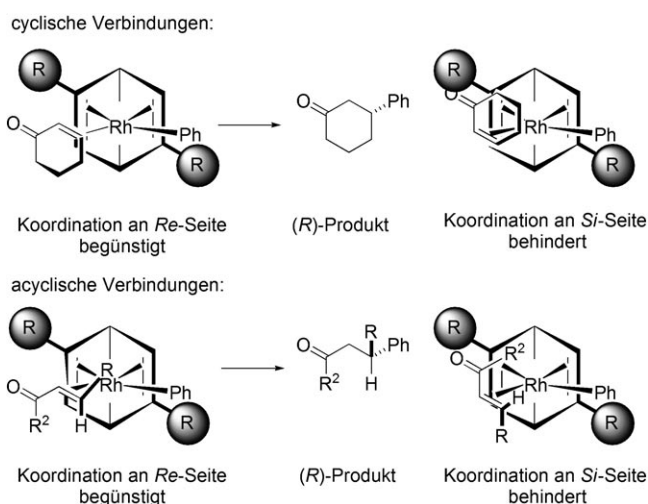
Diese Befunde unterstreichen die Bedeutung von Dienen als Liganden. Des Weiteren weisen sie darauf hin, dass die Bildung eines chiralen Rh-Phosphan-Katalysators durch Mischen eines Rh(cod)-Katalysatorvorläufers mit einem chiralen Phosphan zu einer niedrigeren Enantioselektivität führen kann, wenn der Ligandenaustausch unvollständig ist. Ein optisch aktives Dien wäre daher der optimale Ligand für diese Art von Umsetzung. Seit der ersten Anwendung des chiralen Dienliganden **42** in der Addition von Phenylboronsäure an Cyclohex-2-enon durch Hayashi et al.^[47] wurde eine Vielzahl an bicyclischen Diengerüsten^[51,54,55] wie an Phosphan-Olefin-Hybridliganden^[61,62] erfolgreich eingesetzt (Schema 30). Die herausragendste Eigenschaft des Rh/Dien-Systems ist seine hohe katalytische Aktivität. So können asymmetrische 1,4-Additionen in hohen Ausbeuten ohne Verlust an Enantioselektivität (TOF bis 14000 h⁻¹) durch lediglich 0.005–0.01 Mol-% Rh/**57** katalysiert werden.^[70]

In NMR-Experimenten wurden einige Zwischenprodukte des Katalysezyklus identifiziert,^[71] und in weiteren Experimenten wurde die Kinetik der Reaktion analysiert (Schema 31).^[72] Die mit einem Reaktionskalorimeter erhal-


Schema 30. Aktivität unterschiedlicher Olefinliganden bei der Rh-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an **122**. Im Fall von Verbindung **98** ist nicht der Ligand, sondern der Rh-Komplex gezeit.

Schema 31. Mechanismus der Rh/Dien-katalysierten konjugierten Addition von Arylboronsäuren an Enone.

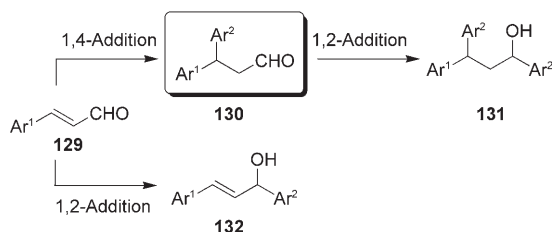
tenen Kinetikdaten wurden mit der Reaktionsfortschrittsanalyse von Blackmond et al.^[73] ausgewertet. Dabei ergab sich ein großer Einfluss des Liganden auf die Katalysatoraktivität. So verlief die Umsetzung bei 50 °C mit $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})_2]$ zwanzigmal schneller als mit $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{binap})_2]$, was der großen Geschwindigkeitskonstante für den geschwindigkeitsbestimmenden Transmetallierungsschritt zugeschrieben wurde.

Die Art, wie durch den Liganden ein chiraler Raum erzeugt wird, ist bei chiralen Dienen und herkömmlichen Liganden wie Binap unterschiedlich. Während in Bisphosphanen die Chiralität häufig durch Seite/Kante-Orientierungen der Arylsubstituenten an den Phosphoratomen festgelegt wird, geschieht dies bei chiralen Dienen durch die Größe der Substituenten an den Doppelbindungen. Folglich kann ein Modell vorgeschlagen werden, mit dem die Konfiguration der Produkte einer Additionsreaktion vorhergesagt werden kann (Schema 32).^[47,53,54,62a]

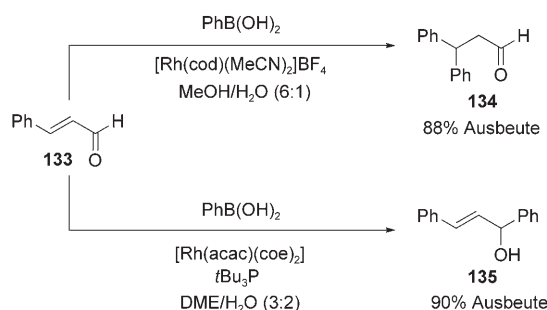

Schema 32. Stereochemisches Modell von Hayashi et al. zur Vorhersage der Konfiguration der Produkte einer Additionsreaktion.

6.1.1. α,β -Ungesättigte Aldehyde als Akzeptoren

Carreira et al. beschrieben 2005 eine Rh/Dien-katalysierte konjugierte Addition von Arylboronsäuren an Enale, eine traditionell anspruchsvolle Akzeptorklasse.^[74] Während die 1,2-Addition von Boronsäuren an Aldehyde ausgiebig erforscht worden ist,^[75] mangelte es bis dahin an einer allgemeinen, verlässlichen Vorschrift für enantioselektive konjugierte Additionen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass jeglicher Versuch einer selektiven 1,4-Addition zum Scheitern verurteilt sein könnte, weil die 1,2-Addition entweder in Konkurrenz zu (Bildung von **132** statt **130**) oder nach der 1,4-Addition (Weiterreaktion von **130** zu **131**) auftritt (Schema 33). In Schema 34 ist der Einfluss des Liganden auf die Selektivität bei dieser Umsetzung zu sehen.^[76] Unter Phosphankatalyse wurde Phenylboronsäure an Zimtaldehyd (**133**) selektiv unter Bildung des Allylalkohols **135** addiert, während unter Dienkatalyse das gewünschte 1,4-Addukt **134** entstand.

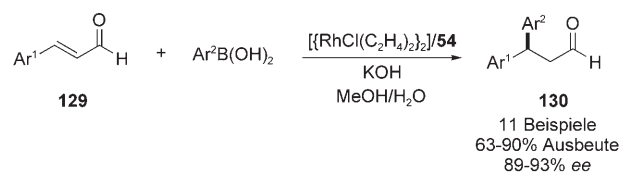


Schema 33. Konkurrenzende Reaktionspfade in der Rh-katalysierten konjugierten Addition von Arylboronsäuren an Enale.

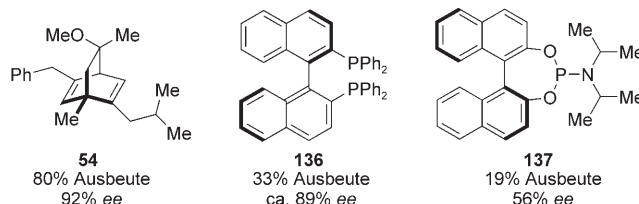


Schema 34. 1,4- oder 1,2-Addition – Einfluss des Liganden. dme: Dimethoxyethan.

Die Verwendung des chiralen Diens **54** in Methanol als Lösungsmittel erwies sich als optimal für die Herstellung einer großen Zahl hoch enantiomerenangereicherter 3,3-Diarylpropanale (Schema 35). Mit dieser Methode können nicht nur anders schwierig zugängliche stereogene Zentren mit zwei Arylsubstituenten (wie sie sich in zahlreichen Pharmazeutika und Naturstoffen finden^[77]) erzeugt werden, sondern es wird auch eine Aldehydfunktion, eine nützliche funktionelle Gruppe für Folgereaktionen, freigesetzt. Herkömmliche Liganden wie (*R*)-Binap (**136**) oder das Phosphoramidit **137** ergeben in dieser Umsetzung schlechtere Resultate (siehe Schema 35), was erneut die Bedeutung von chiralen Diene unterstreicht.



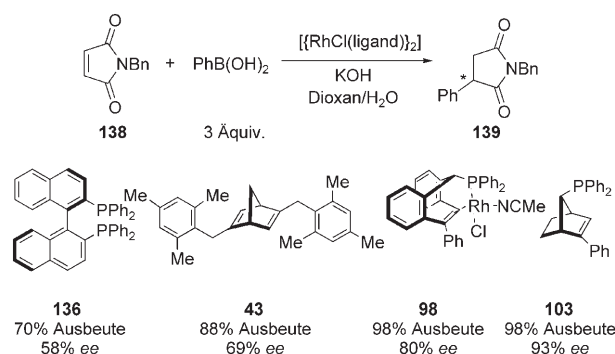
Vergleich von **54** mit anderen Liganden ($\text{Ar}^1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}^2 = \text{MeOC}_6\text{H}_4$):



Schema 35. Rh/Dien-katalysierte asymmetrische konjugierte Addition von Arylboronsäuren an Enale.

6.1.2. Maleimide als Akzeptoren – Kontrolle der Regioselektivität

Maleimide gehören ebenfalls zu einer schwierigen Substratklasse, wenn es um konjugierte Additionen geht. Die Produkte einer 1,4-Addition, α -substituierte Succinimide, sind jedoch wegen ihrer biologischen Aktivität keine uninteressanten Syntheseeziele.^[78] Wie aus Schema 36 ersichtlich

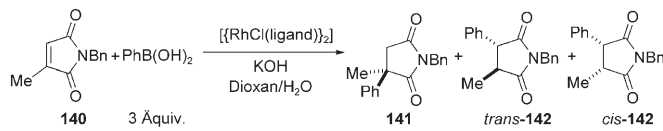


Schema 36. Aktivität unterschiedlicher Liganden bei der Rh-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an Maleimid (**138**). Im Fall von Verbindung **98** ist nicht der Ligand, sondern der Rh-Komplex gezeigt.

ist, führen herkömmliche Phosphanliganden wie (*R*)-Binap (**136**) lediglich zu einer moderaten Enantioselektivität. Chirale Diene der ersten Generation wie **43** waren reaktiver,^[79] mit jedoch weiterhin niedrigen Enantioselektivitäten. Ein Durchbruch wurde mit Phosphan-Olefin-Hybridliganden erreicht, mit denen hervorragende Ausbeuten und Enantioselektivitäten erzielt wurden (Komplex **98**,^[61] Ligand **103**^[62]).

Es gibt sehr wenige Beispiele für konjugierte Additionen an β,β -disubstituierte α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen.^[80] Im Verlauf einer Studie zur Verwendung von substituierten Maleimiden entdeckten Hayashi et al., dass die Regioselektivität der Addition eine Funktion des verwendeten Liganden ist (Tabelle 5).^[81] Während bei Rh/Binap-Katalyse vorwiegend 1,4-Addukte mit einem quartären stereogenen Zentrum (**141**) entstehen, führen Rh/Dien-Komplexe zu *cis/trans*-Gemischen von **142** als Hauptprodukt.

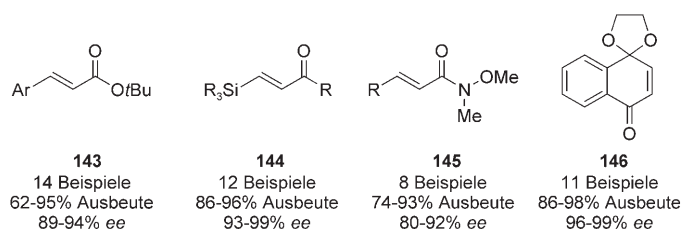
Tabelle 5: Ligandenabhängige Regioselektivität in der asymmetrischen 1,4-Addition von Arylboronsäuren an Maleimide am Beispiel des Imids **140**.



Ligand	Ausbeute [%]	141/142 (trans/cis)	ee von 141 [%]	ee von trans-, cis-142 [%]
136	99	75:25 (2.1:1)	95	0, 96
57	94	11:89 (1:1.4)	93	79, 99
103	99	17:83 (1:1.2)	77	95, > 99

6.1.3. Weitere synthetisch nützliche Verbindungen als Akzeptoren

Die Bandbreite an synthetisch nützlichen Akzeptoren, die in der Rh/Dien-katalysierten konjugierten Addition eingesetzt werden können, wurde in der Zwischenzeit beachtlich erweitert (Schema 37). Dazu gehören nicht nur α,β -ungesätt-

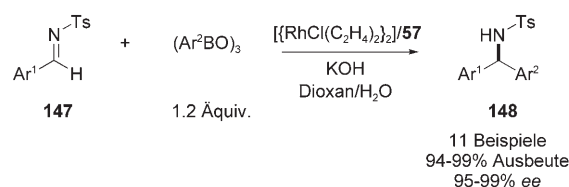


Schema 37. Erfolgreich in der Rh/Dien-katalysierten 1,4-Addition eingesetzte synthetisch nützliche Akzeptoren.

tigte Ester **143**, die speziell für heterocyclisch substituierte Substrate geeignet sind,^[82] sondern auch α,β -ungesättigte Weinreb-Amide **145**.^[83] In beiden Fällen lassen sich die gebildeten Addukte einfach modifizieren. Von besonderem Interesse ist die Verwendung von β -silylsubstituierten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **144** als Akzeptoren, da diese durch eine Tamao-Fleming-Oxidation in β -Hydroxyketone umgewandelt werden können.^[84] Vor kurzem berichteten Hayashi und Tokunaga über eine Rh/Dien-katalysierte 1,4-Addition von Organoborreagentien an Chinonmonoketale **146** – ein schneller Zugang zu α -arylierten Tetralonen in hoher Ausbeute und Stereoselektivität.^[85]

6.1.4. Imine als Akzeptoren

Chirale Diarylmethylamine und -alkohole sind wichtige, in vielen Pharmazeutika und Naturstoffen anzutreffende Struktur motive.^[86] Einer der direktesten Wege zu diesen Molekülen ist die 1,2-Addition von Arylboronsäuren an Imine bzw. Aldehyde. Obwohl einige asymmetrisch katalysierte Reaktionen mit chiralen Phosphanen als Liganden bekannt sind, ist die Bandbreite an tolerierten Substraten oft sehr eingeschränkt.^[87] Hayashi et al. führten unter Verwendung von **57** als Ligand die 1,2-Addition einer ganzen Reihe von Arylboroxinen an *N*-Tosylarylimine mit hoher Enantioselectivität durch (Schema 38).^[53] Die schwierige Entfernung

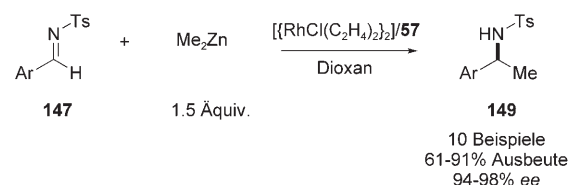


Schema 38. Rh/Dien-katalysierte asymmetrische 1,2-Addition von Arylboroxinen an *N*-Tosylarylimine. Ts: Tosyl (*p*-Toluolsulfonyl).

der *N*-Tosylschutzgruppe erwies sich jedoch als Nachteil dieses Ansatzes. Eine Optimierung wurde 2005 veröffentlicht: Hier wurde die Tosylschutzgruppe durch die einfach abzuspaltende *p*-Nitrobenzolsulfonyl(Nosyl)-Schutzgruppe ersetzt, wobei mit dem chiralen Dien **65** die hervorragenden Ausbeuten und Enantioselectivitäten erhalten blieben.^[55]

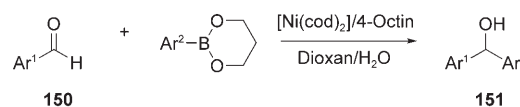
Lin et al. konnten die Verwendung von Arylboroxinen, die einen separaten Syntheseschritt erforderlich macht, umgehen, indem sie das Dien **70** als Ligand nutzten; damit gelang die direkte 1,2-Addition von Arylboronsäuren an Imine.^[56] Das Bicyclo[3.3.0]dien **70** scheint für diese Reaktion ideal geeignet zu sein, denn alle Umsetzungen verliefen mit exzellenten Ausbeuten und gleichmäßig hohen Enantioselectivitäten (20 Beispiele, 98–99% ee).

Auch Dimethylzink ließ sich mithilfe des chiralen Diens **57** enantioselectiv an *N*-Tosylarylimine **147** addieren (Schema 39).^[88] Die Tosylschutzgruppe konnte durch Umsetzung der Addukte mit Lithium in flüssigem Ammoniak einfach entfernt werden.



Schema 39. Rh/Dien-katalysierte asymmetrische 1,2-Addition von Dimethylzink an *N*-Tosylarylimine.

Die asymmetrische 1,2-Addition von Arylboronsäuren an Aldehyde bleibt weiterhin eine Herausforderung. Obwohl mehrere Vorschriften für die racemische Reaktion verfügbar sind, ist eine allgemein anwendbare asymmetrische Variante bisher nicht beschrieben worden. In diesem Zusammenhang ist jedoch eine Beobachtung von Interesse, die Shirakawa et al. bei Untersuchungen zur Ni-katalysierten Addition von Arylboronaten an Aldehyde machten: Sie identifizierten Alkine als Aktivoren der Reaktion (Schema 40).^[89] Die genaue mechanistische Rolle dieser Additive muss noch ge-

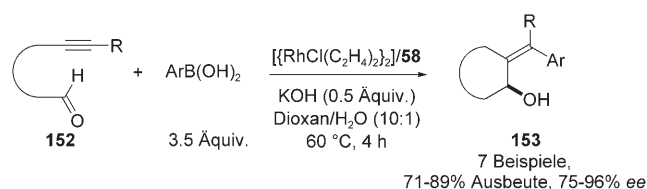


Schema 40. Ni/Alkin-katalysierte 1,2-Addition von Arylboronaten an Aldehyde.

klärt werden. Es wurde aber bereits gezeigt, dass mit optisch aktiven Alkinliganden geringe Enantioselektivitäten (7% *ee*) erhalten werden können.^[90] Obwohl ein solch geringer Enantiomerenüberschuss bei weitem nicht befriedigend ist, weist er doch auf das Potenzial von Alkinen als chirale Liganden in der asymmetrischen Katalyse hin.

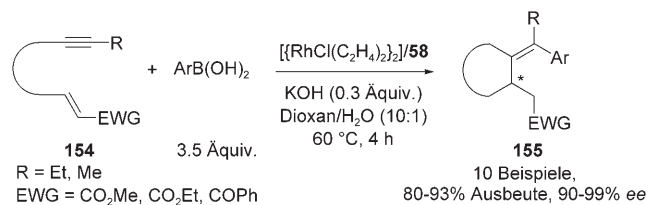
6.2. Rhodium/Dien-katalysierte Bildung von Carbocyclen durch sequenzielle Carborhodierung

Organorhodiumverbindungen, die durch Transmetallierung aus einem Rhodiumkatalysator und einem Organobor-reagens erzeugt werden, sind wirksame Nucleophile in einer Vielzahl von Umsetzungen. Kaskadenreaktionen sind möglich, sobald im Substrat mehrere elektrophile Stellen an geeigneten Positionen vorhanden sind.^[91] Beispielsweise wurden Alkinal 152 als Substrate eingesetzt. Dabei addiert die Organorhodiumverbindung zunächst *syn* an die Dreifachbindung, und das Addukt cyclisiert anschließend durch intramolekularen Angriff auf die Aldehydfunktion (Schema 41).^[92] Die entstehenden Cycloalkane 153 wurden in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten.



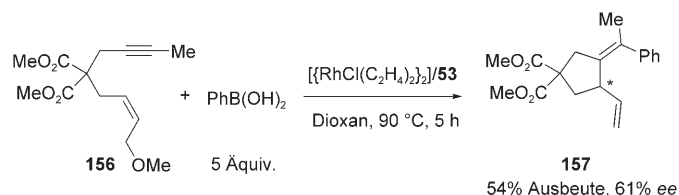
Schema 41. Rh/Dien-katalysierte arylierende Cyclisierung von Alkinalen.

Eine bemerkenswerte Chemo-selektivität wird auch beobachtet, wenn Alkenine mit elektronenarmer Doppelbindung (154) verwendet werden (Schema 42). Die Rh/Dien-Katalyse führt bevorzugt zur Carborhodierung der Dreifachbindung, auf die eine 1,4-Addition an die α,β -ungesättigte Einheit folgt. Die Addukte 155 werden in hohen Ausbeuten und hervorragenden Enantioselektivitäten gebildet.^[93] Es ist erstaunlich, wie gravierend der Unterschied zwischen Phosphanen und chiralen Dienen als Liganden bei dieser Umsetzung ist: Während Rh-Bisphosphan-Katalysatoren die 1,4-Addition an α,β -Enoate gegenüber der Arylierung von Alkinen begünstigen, verhalten sich Rh/Dien-Katalysatoren genau umgekehrt. In diesen Reaktionen wird der aktive Ka-



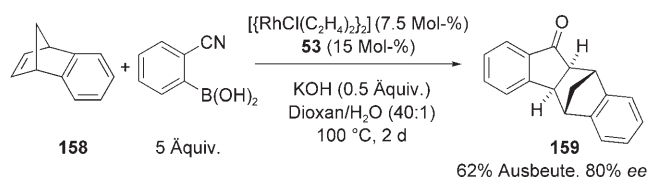
Schema 42. Rh/Dien-katalysierte arylierende Cyclisierung von Alkeninen mit elektronenarmer Doppelbindung.

talysator, eine Rh-OR-Spezies, im letzten Schritt durch Protodemetallierung im wässrigen Reaktionsmilieu regeneriert. Murakami et al. schlugen als alternativen abschließenden Schritt eine β -Sauerstoffeliminierung vor.^[94] Über die Carborhodierung der Dreifachbindung und eine β -Sauerstoffeliminierung aus der Allylether-Einheit verläuft die Rh/Dien-katalysierte Cyclisierung der Enine 156 zu den Addukten 157 (Schema 43).



Schema 43. Rh/Dien-katalysierte arylierende Cyclisierung und β -Sauerstoffeliminierung.

Nicht nur im organischen Substrat, sondern auch in der Arylboronsäure an geeigneten Positionen vorhandene elektrophile Stellen werden in die Reaktion einbezogen. Beispielsweise geht (2-Cyanophenyl)boronsäure leicht eine Transmetallierung mit Rhodium/Dien-Katalysatoren ein. Die entstehende Organorhodiumspezies greift das gespannte Olefin 158 an, und anschließend addiert sich die CN-Gruppe. Hydrolyse in situ setzt das anellierte Produkt 159 in 62% Ausbeute und mit 80% *ee* frei (Schema 44).^[95] Eine ähnliche

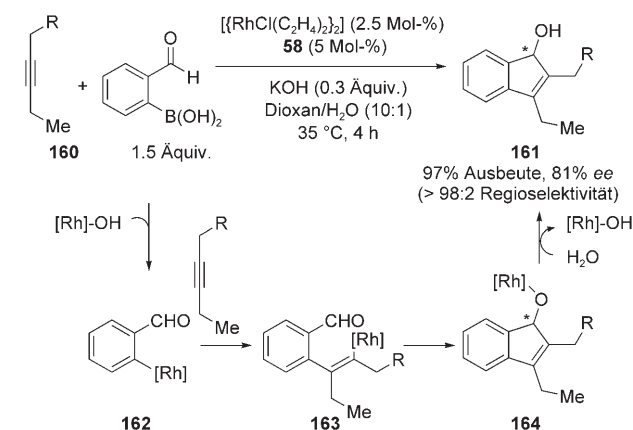


Schema 44. Rh/Dien-katalysierte Anellierung von (2-Cyanophenyl)boronsäure mit einem gespannten Olefin.

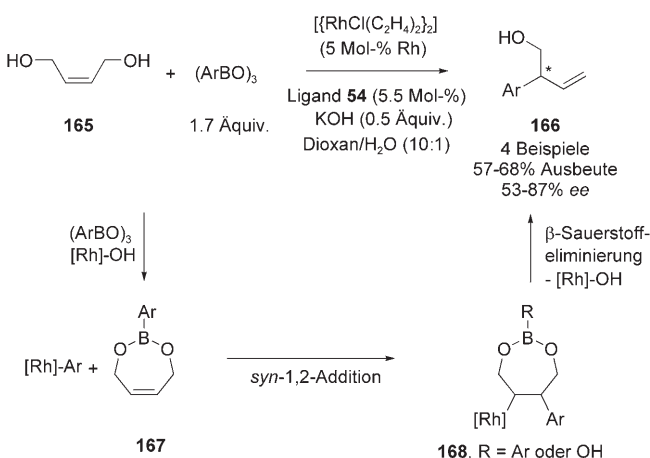
Reaktion zwischen (2-Formylphenyl)boronsäure und dem Alkin 160 eröffnete einen direkten Zugang zum optisch aktiven 2-Indenol 161 (Schema 45).^[96] Auf die Transmetallierung folgen die Carborhodierung der Dreifachbindung und der Ringschluss durch 1,2-Addition an die Aldehydfunktion. Sowohl bemerkenswerte Chemo- als auch Enantioselektivitäten können mit Rh/Dien-Katalysatoren erreicht werden.

Ein innovativer Ansatz zur Synthese von enantiomerenangereicherten 2-Arylbut-3-enolen 166 nutzt den *cis*-Allyldialkohol 165 und Arylboroxine (Schema 46).^[97] Unter den Reaktionsbedingungen dienen die einfach gebildeten cyclischen Arylboronsäureester 167 als Akzeptoren für eine *syn*-1,2-Carborhodierung und liefern so 168. Nachfolgende β -Sauerstoffeliminierung regeneriert den Rhodiumkatalysator und setzt die optisch aktiven Alkohole 166 frei.

Abhängig von der untersuchten Reaktion zeigen chirale Diene oftmals das entgegengesetzte katalytische Verhalten wie herkömmliche Phosphane. Mikami et al. beschrieben kürzlich ein eindrucksvolles Beispiel für die synergistische

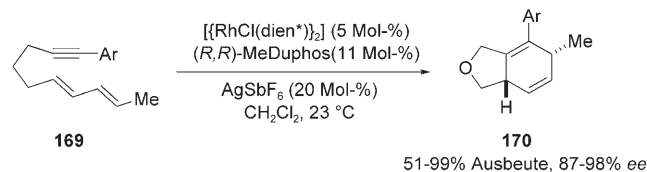


Schema 45. Rh/Dien-katalysierte Synthese eines Indenols.
R: C(Me)(CO₂Me)₂.



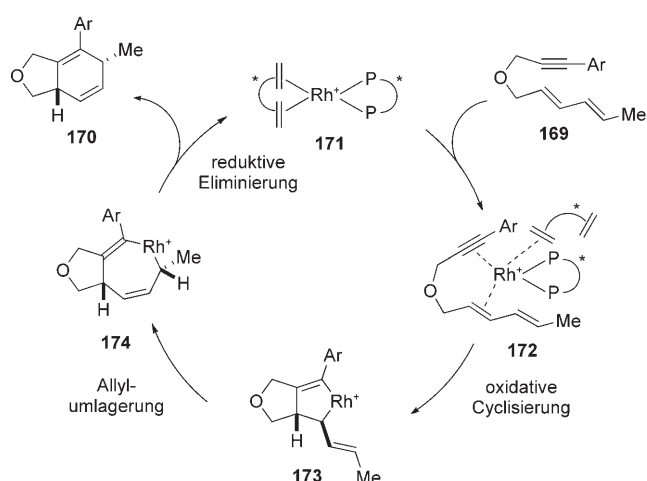
Schema 46. Rh/Dien-katalysierte substituierende Arylierung eines *cis*-Allyldialkohols mit Arylborexinen.

Wirkung von Dien- und Phosphanliganden (Schema 47).^[98] Weder nur mit einem chiralen Dien noch nur mit einem Phosphan als Ligand verlief die kationische, Rh^I-katalysierte



Schema 47. Rh/Dien-katalysierte intramolekulare [4+2]-Cycloaddition.

intramolekulare [4+2]-Cycloaddition der Dienine **169** mit optimalen Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Die Kombination des chiralen Diens **49** oder **50** (Dien*) mit MeDuhos dagegen führte hochselektiv und in hoher Ausbeute zu den Cycloaddukten **170**. Eine plausible Erklärung für diesen Effekt ist in Schema 48 gegeben. Nach Bildung des substrat-kooordinierten Zwischenprodukts **172** führt dessen oxidative Cyclisierung zum Metallacyclopenten **173**. Darauf folgen eine Allylumlagerung und eine reduktive Eliminierung, die das

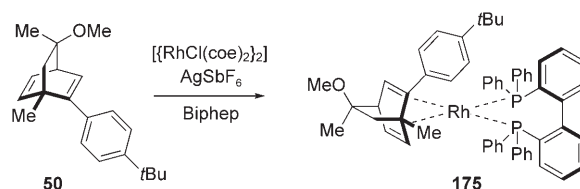


Schema 48. Plausibler Mechanismus der Reaktion von Schema 47.

gewünschte Cycloaddukt **170** liefern. Ein anderes mögliches Intermediat, bei dem sowohl das chirale Dien als auch das Bisphosphan zweizählig an Rhodium koordiniert sind, wurde ausgeschlossen. Das chirale Dien muss im konfigurationsbestimmenden Schritt einzählig an Rhodium koordiniert sein.

7. Andere Anwendungen chiraler Diene

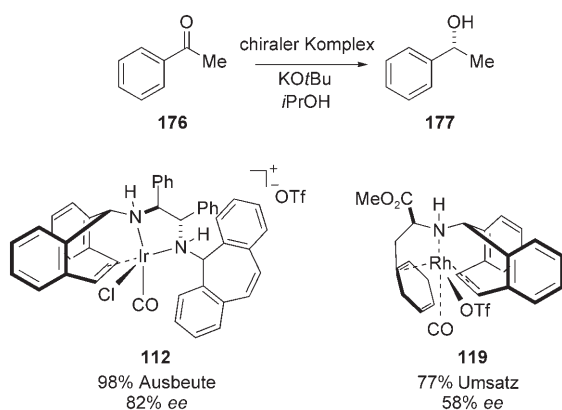
Faller und Wilt beschrieben die Verwendung des chiralen Diens **50** in der Racematspaltung des bei Raumtemperatur racemisierenden Bisphosphans Biphep.^[99] Abspalten des Chloridions aus dem Rhodium-Dien-Komplex führte zur Komplexierung durch Biphep (Schema 49). Der enantiomerenreine Ligand wurde anschließend in der Hydroborierung von Styrol eingesetzt.



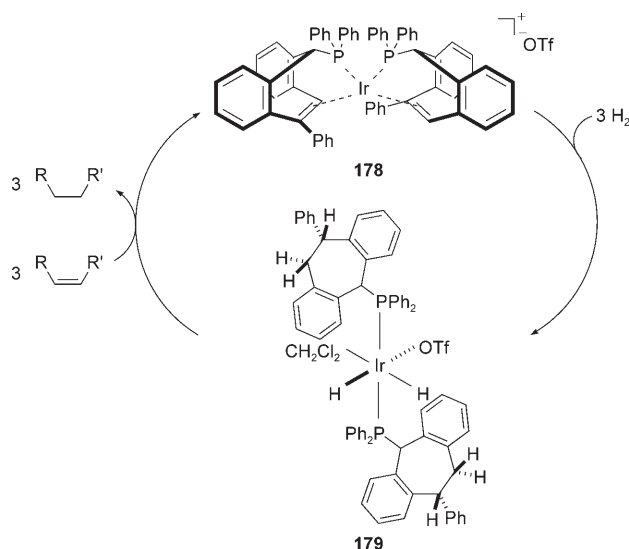
Schema 49. Racematspaltung von konfigurativ instabilem Biphep mit Hilfe des chiralen Diens **50**.

Grützachers chirale Amin-Olefin-Komplexe **112** und **119** wurden in Transferhydrierungen von Acetophenon (**176**) und Acetophenonderivaten eingesetzt (Schema 50).^[66,67] Auch wenn die erzielten Enantiomerenüberschüsse noch nicht besonders hoch sind, ist es wichtig hervorzuheben, dass die Transferhydrierungen mit hohen Umsatzzahlen bei Raumtemperatur abliefen, und dies selbst bei sterisch gehinderten Substraten.

Eine bemerkenswerte Reservoirfunktion des von **98** (siehe Schema 22) abgeleiteten Phosphan-Olefin-Liganden wurde von Grützacher et al. bei einer Ir-katalysierten Hydrierung gezeigt (Schema 51).^[61] Der Iridiumkomplex **178**



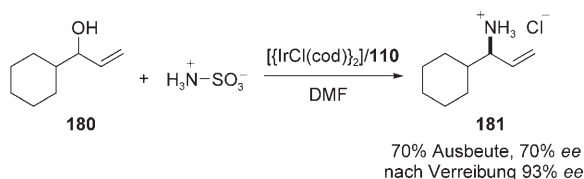
Schema 50. Transferhydrierung mit Amin-Olefin-Liganden.



Schema 51. Ir/Phosphan-Olefin-katalysierte Hydrierung eines externen Olefins.

reagiert bei Raumtemperatur unter 1 bar H_2 mit drei Äquivalenten H_2 zum Ir^{III} -Dihydrido-Komplex **179**, in dem außerdem beide Olefinliganden hydriert sind. Durch Zugabe von drei Äquivalenten eines externen Olefins wird der Ausgangskomplex **178** unter Hydrierung dieses Olefins vollständig regeneriert. Unter katalytischen Bedingungen wurden Umsatzfrequenzen bis $4000\ h^{-1}$ und mittelmäßige Enantioselektivitäten erreicht (30–67% ee).

Carreira et al. berichteten über die Verwendung des Liganden **110** in der iridiumkatalysierten allylischen Substitution zur direkten Überführung von Allylalkoholen in Allylamine (Schema 52).^[64] Sulfaminsäure dient in diesem Prozess



Schema 52. Ir/Phosphoramidit-katalysierte Synthese eines Allylamins ausgehend vom Allylalkohol.

als Stickstoffquelle. Das Allylamin **181** wurde in 70% Ausbeute und mit 70% ee isoliert. Wurde das gesättigte Analogon des Liganden **110** eingesetzt, so lief die Reaktion lediglich mit 20% Umsatz ab, was auf die Bedeutung des verwendeten Phosphor-Olefin-Komplexes hinweist.

8. Zusammenfassung

Seit der Einführung von chiralen Dienen als Steuerungsliganden für metallkatalysierte Reaktionen vor gut Jahren sind beeindruckende Anstrengungen in der Forschung unternommen worden, um effiziente Synthesen verschiedener bicyclischer Diengerüste zu entwickeln. In der Zwischenzeit reichen die Anwendungen weit über die bloße Demonstration des Prinzips hinaus und schließen eine Vielzahl synthetisch nützlicher Prozesse ein, die hochwertige Synthesebausteine liefern. Es ist jedoch erstaunlich, dass sich die meisten Arbeiten auf rhodium- oder iridiumkatalysierte Reaktionen konzentrierten. Künftig sollte daher der Fokus auf die Verwendung anderer Metalle gerichtet werden, denn dies lässt eine bedeutende Ausweitung des Bereichs erwarten, in dem Olefine als Steuerungsliganden eingesetzt werden können. Um eine breite Akzeptanz dieser Ligandensysteme bei den Anwendern sicherzustellen, sind allerdings einfache und direkte Synthesen von chiralen Dienen von größter Bedeutung. Eine weitere Optimierung der verschiedenen Synthesewege wird deshalb notwendig sein. Ein Ligandendesign, bei dem chirale Olefine mit Heteroatomen wie Phosphor oder Stickstoff als zusätzlichen Koordinationspartnern für das Metall kombiniert werden, zeigte vielversprechende erste Resultate. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden es erlauben, die besten Designelemente beider Ligandenklassen zu vereinen, um hochaktive und selektive Hybridliganden zu erzeugen.

Wir danken für finanzielle Unterstützung durch die ETH Zürich und den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften (SNF).

Eingegangen am 8. August 2007

Online veröffentlicht am 5. Mai 2008

- [1] a) M. A. Bennett, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 611–652; b) E. O. Fischer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 57–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 80–93; c) R. Jones, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 785–806; d) F. R. Hartley, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 657–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 596–606; e) S. D. Ittel, J. A. Ibers, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 33–61; f) I. Omae, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 902–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 889–902; g) D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry I* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 19; h) C. Elschenbroich, *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 3. Aufl., Kap. 15; i) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, Hoboken, NJ, **2005**, 4. Aufl., Kap. 6.
- [2] a) W. C. Zeise, *Poggendorffs Ann. Phys.* **1827**, 9, 632–633; b) eine Neutronenbeugungsuntersuchung an diesem Komplex beschreiben: R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2653–2657.

- [3] Bei einigen Reaktionen erfüllen Olefine komplexere Funktionen als nur die eines „Betrachterliganden“. Beispielsweise ist bekannt, dass Olefine reduktive Eliminierungen in Kreuzkuppelungen erleichtern: a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3350–3359; b) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5207–5210; c) A. E. Jensen, P. Knoche, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 79–85. Auch die Beschleunigung der oxidativen Addition wurde beschrieben: J. B. Johnson, E. A. Bercot, J. M. Rowley, G. W. Coates, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2718–2725. Weiterhin werden Olefine oftmals als Additive zugesetzt, um eine Agglomeration zu unterdrücken: d) T. Nishimura, K. Ohe, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2645–2646; e) R. Kuwano, Y. Kondo, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3545–3547; f) I. Nakamura, Y. Mizushima, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15022–15023; g) C. S. Scarborough, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3251–3254. Olefine können auch als hemilabile Liganden fungieren und so katalytische Intermediate stabilisieren; einige in den letzten Jahren hierzu erschienene Veröffentlichungen sind: h) M. E. Krafft, M. Sugiura, K. A. Abboud, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9174–9175; i) N. Nomura, K. Tsurugi, T. V. RajanBabu, T. Kondo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5354–5355; j) K. M. Miller, T. Luanphaisarnnont, C. Molinaro, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4130–4131; k) K. M. Miller, T. F. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15342–15343; l) R. M. Moslin, K. M. Miller, T. F. Jamison, *Org. Lett.* **2006**, 8, 455–458; m) R. M. Moslin, K. M. Miller, T. F. Jamison, *Tetrahedron* **2006**, 62, 7598–7610; J. B. Johnson, T. Rovis, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 852–884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 840–871.
- [4] Einen exzellenten Überblick über Diolefin-Donorliganden bietet: I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 51, 1–39.
- [5] Man findet für diesen Komplex in der Literatur unterschiedliche Pd/dba-Verhältnisse. In Lösung liegt er dimer vor, und seine genaue Stöchiometrie hängt davon ab, ob er umkristallisiert ($[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ -Lösungsmittel), direkt verwendet oder im Vakuum getrocknet wurde ($[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$). Sonst ist die Formel $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$, die jedoch häufig als $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ geschrieben wird, was strukturell gesehen nicht korrekt ist, wie in ^1H - und ^2H -NMR-Studien in Lösung gezeigt werden konnte: a) R. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 253–266; b) H. Kawazura, H. Tanaka, K. Yamada, T. Takahashi, Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3466–3468; c) K. Selvakumar, M. Valentini, M. Wörle, P. S. Pregosin, A. Albinati, *Organometallics* **1999**, 18, 1207–1215.
- [6] Für eine Beschreibung des Einflusses von dba auf die Reaktivität von Pd^0 -Komplexen, die in situ aus $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ und Phosphanen erzeugt werden, siehe: a) C. Amatore, A. Jutand, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 511–528; b) I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, A. F. Lee, G. P. McGlacken, F. Weissburger, A. H. M. de Vries, L. Schmieder-van de Vondervoort, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8750–8761.
- [7] a) B. D. Karstedt, U.S. Patent 3775452, **1973**; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 438–440; c) siehe außerdem: J. Krause, G. Cestarc, K.-J. Haack, K. Seevogel, W. Storm, K.-R. Pörschke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9807–9823.
- [8] a) A. C. Cope, C. F. Howell, A. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3190–3191; b) A. C. Cope, C. R. Ganellin, H. W. Johnson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3191–3192; c) A. C. Cope, C. R. Ganellin, H. W. Johnson, Jr., T. V. van Auken, H. J. S. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3276–3279.
- [9] M. Nakazaki, K. Yamamoto, K. Naemura, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 125, 1–23.
- [10] A. C. Cope, R. A. Pike, R. F. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3212–3215.
- [11] Ausgewählte direkte Synthesen von enantiomerenreinen (*E*)-Cyclooctenen: a) E. J. Corey, J. I. Shulman, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 9, 3655–3658; b) D. Bourgeois, A. Pancrazi, L. Ricard, J. Prunet, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 741–744; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 725–728; c) D. C. Braddock, G. Cansell, S. A. Hermitage, A. J. P. White, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 3123–3129.
- [12] a) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 671–672; b) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, Y. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3576–3577.
- [13] K. Mislow, H. D. Perlmutter, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3591–3592.
- [14] a) L. E. Salisbury, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4987–4991; b) L. E. Salisbury, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4991–4995.
- [15] a) A. C. Cope, J. E. Meili, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1883–1886; b) G. H. Senkler, D. Gust, P. X. Riccobono, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8626–8627.
- [16] a) A. R. Douglas, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, 2, 621–627; b) A. R. Douglas, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, 2, 855–859.
- [17] a) $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$: M. F. Rettig, R. M. Wing, G. R. Wiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2980–2986; b) $[\text{PdCl}_2(\text{dcp})]$: K. A. Hofmann, J. von Narbutt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 1625–1628.
- [18] a) G. Paiaro, A. Panunzi, A. De Renzi, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 7, 3905–3908; b) A. Panunzi, A. De Renzi, G. Paiaro, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 1, 475–478; c) G. Paiaro, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* **1970**, 6, 319–335.
- [19] J. A. Reingold, S. U. Son, S. B. Kim, C. A. Dullaghan, M. Oh, P. C. Frake, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Dalton Trans.* **2006**, 2385–2398. Einen Einsatz dieser Komplexe als Katalysatoren in der Rh-katalysierten Addition von Arylboronsäuren an Aldehyd und α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen beschreiben: a) S. U. Son, S. B. Kim, J. A. Reingold, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12238–12239; b) W. C. Trenkle, J. L. Barkin, S. U. Son, D. A. Sweigart, *Organometallics* **2006**, 25, 3548–3551.
- [20] H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Haller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 89–102, zit. Lit.
- [21] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1054–1058.
- [22] a) W. Winter, B. Koppenhöfer, V. Schurig, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 150, 145–155; b) für den entsprechenden Ir^{I} -Komplex siehe: L. A. Oro, *J. Less-Common Met.* **1977**, 53, 289–290.
- [23] A. Salzer, H. Schmalle, R. Stauber, S. Streiff, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 408, 403–424.
- [24] A. Takahashi, M. Aso, M. Tanaka, H. Suemune, *Tetrahedron* **2000**, 56, 1999–2006.
- [25] a) A. De Renzi, A. Panunzi, L. Paolillo, A. Vitagliano, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 221–228; b) V. G. Albano, M. Monari, A. Panunzi, G. Roviello, F. Ruffo, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 93–100.
- [26] A. Watanabe, M. Aso, H. Suemune, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1726–1729.
- [27] A. Watanabe, T. Kamahori, M. Aso, H. Suemune, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 2539–2543.
- [28] M. Bernard, V. Guiral, F. Delbecq, F. Fache, P. Sautet, M. Lemaire, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1441–1446.
- [29] A. D. Walsh, *Nature* **1947**, 159, 712.
- [30] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1951**, 18, C71–C79; b) M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Acad. Sci. Ser. A* **1952**, 214, 482–493.
- [31] a) J. Chatt, *Chem. Rev.* **1951**, 48, 7–43; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947; c) für eine kritische Betrachtung der Geschichte des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells sowie eine Diskussion der wissenschaftlichen Beiträge der beteiligten Wissenschaftler siehe: D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 635, 1–8.

- [32] I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903–5906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725–5728.
- [33] B. E. Mann, B. E. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1981**, S. 16.
- [34] J. Forníes, A. Martín, L. F. Martín, B. Menjón, *Organometallics* **2005**, *24*, 3539–3546.
- [35] T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558–1565.
- [36] a) S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352–9362; für Anwendungen der CDA auf die Olefin-Übergangsmetall-Bindung siehe: b) G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 8* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1996**, S. 63–144; c) G. Frenking, U. Pidun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1653–1662; d) J. Uddin, S. Dapprich, G. Frenking, B. F. Yates, *Organometallics* **1999**, *18*, 457–465; e) G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 9–23; f) C. Massera, G. Frenking, *Organometallics* **2003**, *22*, 2758–2765.
- [37] G. Frison, H. Grützmacher, G. Frenking, unveröffentlichte Ergebnisse. Das lineare AuH-Fragment wurde gewählt, da die damit gebildeten HAu-L-Komplexe mindestens eine Spiegelebene enthalten, sodass die σ - und π -Beiträge der Orbitalterme getrennt behandelt werden können.
- [38] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [39] G. Frison, H. Grützmacher, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 285–291.
- [40] Zur Chemie der Tetrafluorbenzobarrele und ihrer Komplexe mit Rh und Ir siehe: M. E. Esteruelas, L. A. Oro, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 557–618.
- [41] Zu thermodynamischen Daten von Metall-Olefin-Komplexen siehe: F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 163–189.
- [42] H. C. Volger, M. M. P. Gaasbeek, H. Hogeveen, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1969**, *3*, 145–150; eine ähnliche Untersuchung der relativen Stabilitäten von Rhodium-Monoolefin-Komplexen ist: R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4621–4626.
- [43] a) K. Morokuma, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1912–1914; b) A. Nicolaidis, J. M. Smith, A. Kumar, D. M. Barnhart, W. T. Borden, *Organometallics* **1995**, *14*, 3475–3485; c) B. F. Yates, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 142–152; d) F. A. Theophanous, A. J. Tasiopoulos, A. Nicolaidis, X. Zhou, W. T. G. Johnson, W. T. Borden, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3001–3004.
- [44] J. A. Ibers, R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 495–496.
- [45] Übersichten zu diesem Thema: a) T. P. Fehlner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 92–99; b) L. Weber, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 583–592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 563–572; c) L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 741–763.
- [46] Eine Zusammenfassung der frühen Arbeiten zu chiralen Dienen als neue Liganden in der asymmetrischen Katalyse bietet: F. Glorius, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3444–3446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3364–3366.
- [47] T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508–11509.
- [48] Y. Uozumi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7185–7188.
- [49] G. Berthon-Gelloz, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8957–8960.
- [50] C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1628–1629.
- [51] C. Defieber, J.-F. Paquin, S. Serna, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3873–3876.
- [52] Der Ligand **54** kann in beiden enantiomeren Formen von Sigma-Aldrich bezogen werden.
- [53] N. Tokunaga, Y. Otomaru, K. Ueyama, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13584–13585.
- [54] Y. Otomaru, K. Okamoto, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2503–2508.
- [55] a) Y. Otomaru, N. Tokunaga, R. Shintani, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 307–310; b) Y. Otomaru, A. Kina, R. Shintani, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1673–1679.
- [56] Z.-Q. Wang, C.-G. Feng, M.-H. Xu, G.-Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5336–5337.
- [57] F. Läng, F. Breher, D. Stein, H. Grützmacher, *Organometallics* **2005**, *24*, 2997–3007.
- [58] A. Kina, K. Ueyama, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5889–5892.
- [59] M. A. Grundl, J. J. Kennedy-Smith, D. Trauner, *Organometallics* **2005**, *24*, 2831–2833.
- [60] P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Böhrer, H. Rüegger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4198–4205.
- [61] E. Piras, F. Läng, H. Rüegger, D. Stein, M. Wörle, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5849–5858.
- [62] a) R. Shintani, W.-L. Duan, T. Nagano, A. Okada, T. Hayashi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4687–4690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4611–4614; b) R. Shintani, W.-L. Duan, K. Okamoto, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3400–3405; c) W.-L. Duan, H. Iwamura, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2130–2138.
- [63] P. Kasák, V. B. Arion, M. Widhalm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3084–3090.
- [64] C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3200–3204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3139–3143.
- [65] G. Mora, S. van Zutphen, C. Thoumazet, X. Le Goff, L. Ricard, H. Grützmacher, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, *25*, 5528–5532.
- [66] P. Maire, F. Breher, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Organometallics* **2005**, *24*, 3207–3218.
- [67] H. Grützmacher, T. Büttner, P. Maire, M. Ramseier, D. Scheschewitz, T. Zweifel, DE 102004027771, **2006**; EP 05011539.3.
- [68] Der erste Bericht über eine Rh/Phosphan-katalysierte 1,4-Addition ist: a) M. Sakai, H. Hayashi, N. Miyaoura, *Organometallics* **1997**, *16*, 4229–4231; der erste Bericht über eine asymmetrische Rh/Phosphan-katalysierte 1,4-Addition ist: b) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. Miyaoura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579–5580; allgemeine Übersichtsartikel sind: c) K. Fagnou, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 169–196; d) T. Hayashi, K. Yamasaki, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2829–2844; e) T. Hayashi, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 465–475; f) T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 13–21; g) K. Yoshida, T. Hayashi in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Hrsg.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Kap. 3; h) K. Yoshida, T. Hayashi in *Boronic Acids* (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, Kap. 4; i) Y. Yamamoto, T. Nishikata, N. Miyaoura, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2006**, *64*, 1112–1121.
- [69] R. Itooka, Y. Iguchi, N. Miyaoura, *Chem. Lett.* **2001**, 722–723.
- [70] F.-X. Chen, A. Kina, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 341–344.
- [71] T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052–5058.
- [72] A. Kina, Y. Yasuhara, T. Nishimura, H. Iwamura, T. Hayashi, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 707–711; eine Studie der Reaktionskinetik der Rh/Phosphan-katalysierten Variante ist: A. Kina, H. Iwamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3904–3905.
- [73] a) D. G. Blackmond, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4374–4393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4302–4320; b) J. S. Mathew, M. Klussmann, H. Iwamura, F. Valera, A. Futran, E. A. C. Emanuelsson, D. G. Blackmond, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4711–4722.
- [74] J.-F. Paquin, C. Defieber, C. R. J. Stephenson, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10850–10851; für eine andere Untersuchung dieser Reaktion, bei der chirale Diene verwendet wurden, siehe: T. Hayashi, N. Tokunaga, K. Okamoto, R. Shintani, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1480–1481; für eine Rh/Bisphosphan-katalysierte Variante siehe: N. Tokunaga, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 607–613.

- [75] a) C. Moreau, C. Hague, A. S. Weller, C. G. Frost, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6957–6960; b) A. Fürstner, H. Krause, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 343–350; c) K. Suzuki, T. Arai, S. Ishii, Y. Maeda, K. Kondo, T. Aoyama, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5789–5792.
- [76] M. Ueda, N. Miyaara, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4450–4452.
- [77] Einige Naturstoffe mit stereogenen Diarylmethinzentren: a) Podophyllotoxin: R. C. Andrews, S. J. Teague, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7854–7858; b) Mimosifoliol: K. Tuttle, A. A. Rodriguez, T. R. R. Pettus, *Synlett* **2003**, 2234–2236; einige Pharmazeutika mit diesem Strukturmotiv: c) Sertraline: H. M. L. Davies, D. G. Stafford, T. Hansen, *Org. Lett.* **1999**, 1, 233–236; d) CDP840: J. E. Lynch, W.-B. Choi, H. R. O. Churchill, R. P. Volante, R. A. Reamer, R. G. Ball, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9223–9228; e) SB-209670: W. M. Clark, A. M. Tickner-Eldridge, G. K. Huang, L. N. Pridgen, M. A. Olsen, R. Mills, I. Lantos, N. H. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4550–4551.
- [78] M. L. Curtin, R. B. Garland, H. R. Heyman, R. R. Frey, M. R. Michaelides, J. Li, L. J. Pease, K. B. Glaser, P. A. Marcotte, S. K. Davidsen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, 12, 2919–2923.
- [79] R. Shintani, K. Ueyama, I. Yamada, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3425–3427.
- [80] Zu Cu-katalysierten konjugierten Additionen siehe: a) J. Wu, D. M. Mampreian, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4584–4585; b) A. W. Hird, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14988–14989; c) M. d'Augustin, L. Palais, A. Alexakis, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1400–1402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1376–1378; d) E. Fillion, S. Wilsily, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2774–2775.
- [81] R. Shintani, W.-L. Duan, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5628–5629.
- [82] J.-F. Paquin, C. R. J. Stephenson, C. Defieber, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3821–3824.
- [83] R. Shintani, T. Kimura, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2005**, 3213–3214.
- [84] R. Shintani, K. Okamoto, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4757–4759.
- [85] N. Tokunaga, T. Hayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 513–516.
- [86] Kürzlich erschien eine Übersicht zu diesem Thema: F. Schmidt, R. T. Stemmler, J. Rudolph, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 454–470.
- [87] a) M. Sakai, M. Ueda, N. Miyaara, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3475–3477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3279–3281; b) T. Focken, J. Rudolph, C. Bolm, *Synthesis* **2005**, 429–436; c) H.-F. Duan, J.-H. Xie, W.-J. Shi, Q. Zhang, Q.-L. Zhou, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1479–1481; d) R. B. C. Jagt, P. Y. Toullec, J. G. de Vries, B. L. Feringa, A. J. Minnaard, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 773–775; e) S. L. X. Martina, R. B. C. Jagt, J. G. de Vries, B. L. Feringa, A. J. Minnaard, *Chem. Commun.* **2006**, 4093–4095; f) K. Suzuki, K. Kondo, T. Aoyama, *Synthesis* **2006**, 1360–1364; g) T. Arai, K. Suzuki, K. Kondo, T. Aoyama, *Synthesis* **2006**, 3809–3814.
- [88] T. Nishimura, Y. Yasuhara, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2006**, 8, 979–981.
- [89] G. Takahashi, E. Shirakawa, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Chem. Commun.* **2005**, 1459–1461.
- [90] E. Shirakawa, Y. Yasuhara, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 768–769.
- [91] Ein Übersichtsartikel ist: T. Miura, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2007**, 217–224.
- [92] R. Shintani, K. Okamoto, Y. Otomaru, K. Ueyama, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 54–55; eine Rh/Bisphosphan-katalysierte Variante dieser Reaktion wurde beschrieben: T. Miura, T. Sasaki, H. Nakazawa, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1390–1391.
- [93] R. Shintani, A. Tsurusaki, K. Okamoto, T. Hayashi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3977–3980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3909–3912.
- [94] T. Miura, M. Shimada, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1094–1095; eine asymmetrische Variante dieser Reaktion wurde ebenfalls beschrieben: T. Miura, M. Shimada, M. Murakami, *Chem. Asian J.* **2006**, 1, 868–877.
- [95] T. Miura, M. Murakami, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3339–3341.
- [96] R. Shintani, K. Okamoto, T. Hayashi, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1294–1295; eine racemische Variante dieser Reaktion wurde ebenfalls beschrieben: T. Matsuda, M. Makino, M. Murakami, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1416–1417.
- [97] T. Miura, Y. Takahashi, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2007**, 595–597.
- [98] K. Aikawa, S. Akutagawa, K. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12648–12649.
- [99] J. W. Faller, J. C. Wilt, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2207–2212.