

Stereochemische Kommunikation innerhalb eines chiralen Ionenpaars**

Christian Merten,* Corina H. Pollok, Saihu Liao und Benjamin List*

Abstract: Ionische Wechselwirkungen werden für die Induktion von Asymmetrie in enantioselektiven Synthesen, insbesondere in der Brønsted-Säure- oder Brønsted-Base-Katalyse, Phasentransferkatalyse und anderen Prozessen immer bedeutsamer. Es fehlt jedoch oft ein detailliertes Verständnis der entscheidenden Wechselwirkungen. Hier wird gezeigt, wie ein chirales Anion ein katalytisch aktives Kation in eine chirale Konformation drängt. Die VCD-Spektroskopie wird erstmals genutzt, um die Übertragung stereochemischer Information von einem chiralen Phosphat auf ein konformativ flexibles Mangan(III)-Salen-Komplex zu charakterisieren. Zudem können mit VCD-Spektroskopie auch Lösungsmittelleffekte auf diesen Prozess beobachtet werden. Die erhaltenen chiroptischen Daten können direkt und quantitativ mit experimentell ermittelten Enantioselektivitäten aus einer asymmetrischen Epoxidierungsreaktion korreliert werden.

In den letzten Jahren hat die Ionenpaar-basierte Katalyse, die lange auf den kleinen Bereich der Kationen-basierten Phasentransferkatalyse beschränkt war,^[1] zunehmend an Interesse gewonnen. Insbesondere das Konzept der asymmetrischen Gegenionen-gesteuerten Katalyse („asymmetric counteranion-directed catalysis“, ACDC), die damit verwandte Anionenbindungskatalyse, sowie die Anionen-basierte Phasentransferkatalyse haben zu einer deutlichen Erweiterung des Gebietes beigetragen.^[2] Allgemein können zwei Mechanismen unterschieden werden: Durch Bindung eines chiralen Ions kann Asymmetrie entweder direkt in die Umgebung eines Reaktanten eingebracht werden, sodass einige Halbräume für den Angriff durch andere Reaktanten versperrt werden, oder die Anwesenheit eines chiralen Ions induziert eine Präferenz für eine chirale Konformation des achiralen Gegenions. Diese Gleichgewichtsverschiebung ist

in der Literatur als Pfeiffer-Effekt bekannt^[3] und konnte bereits für einige ionische Systeme nachgewiesen werden.^[4]

Die Entwicklung neuer Katalysatoren profitiert von einem guten Verständnis bestehender Systeme und der grundlegenden Reaktionsmechanismen. Entsprechend wurde die stereochemische Kommunikation innerhalb chiraler Ionenpaare bereits mit modernen NMR-spektroskopischen Methoden wie der PGSE-Technik („pulsed gradient spin echo“) oder dem klassischen elektronischen Zirkulardichroismus (ECD) untersucht.^[4,5] Die NMR-Spektroskopie kann jedoch nicht zwischen Enantiomeren, sondern nur zwischen Diastereomeren unterscheiden. Die ECD-Spektroskopie wiederum ist eine empfindliche Methode, um chirale Strukturen nachzuweisen, doch in der Regel weisen die Spektren nur wenige, meist breite Banden auf. Dadurch kann ihre Interpretation vor allem dann sehr kompliziert werden, wenn beispielsweise die Kationen und Anionen im UV-Spektrum überlappende Banden aufweisen, Lösungsmittelbanden entscheidende Banden maskieren, oder die theoretische Vorhersage von ECD-Intensitäten und -Vorzeichen Schwierigkeiten bereitet.^[6]

Der Schwingungszirkulardichroismus („vibrational circular dichroism“, VCD) ist die chiroptische Version der Infrarot-Spektroskopie, bei der die Differenz der Absorption von links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht von Schwingungsübergängen gemessen wird.^[7] VCD-Spektroskopie wird häufig verwendet, um absolute Konfigurationen beispielsweise von Naturstoffen,^[8] medizinischen Wirkstoffen^[9] und anderen chiralen Molekülen wie Reaktionsprodukten^[10] zu bestimmen. Die Methode zeichnet sich jedoch auch durch eine hohe Empfindlichkeit für Konformationsänderungen,^[11] Selbstaggregation^[12] und intermolekulare Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln aus.^[13] Diese Nachweisempfindlichkeit hat zur Entdeckung interessanter Chiralitätstransfer-Phänomene geführt. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass für wässrige Lösungen chiraler Oxirane ein induziertes VCD-Signal für die Biegeschwingungen des Wassers nachgewiesen werden kann.^[14] Vor kurzem konnte ebenfalls gezeigt werden, dass auch Ammoniak optisch aktiv werden kann, sofern es unter Matrixisolationsbedingungen mit Methylactat wechselt.^[15] Auch für ein chirales Ionenpaar konnte chirale Induktion nachgewiesen werden.^[16] Inspiriert von diesen Arbeiten zeigt dieser Beitrag, dass VCD-Spektroskopie angewendet werden kann, um stereochemische Kommunikation in Ionenpaar-basierter asymmetrischer Katalyse zu charakterisieren und dass eindeutige Struktur-Spektren-Beziehungen genutzt werden können, um katalytische Aktivität vorherzusagen.

In richtungsweisenden Arbeiten haben Kochi et al. einen kationischen Mangan(III)-Salen-Komplex als effizienten

[*] Dr. C. Merten, C. H. Pollok

Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
E-Mail: christian.merten@ruhr-uni-bochum.de

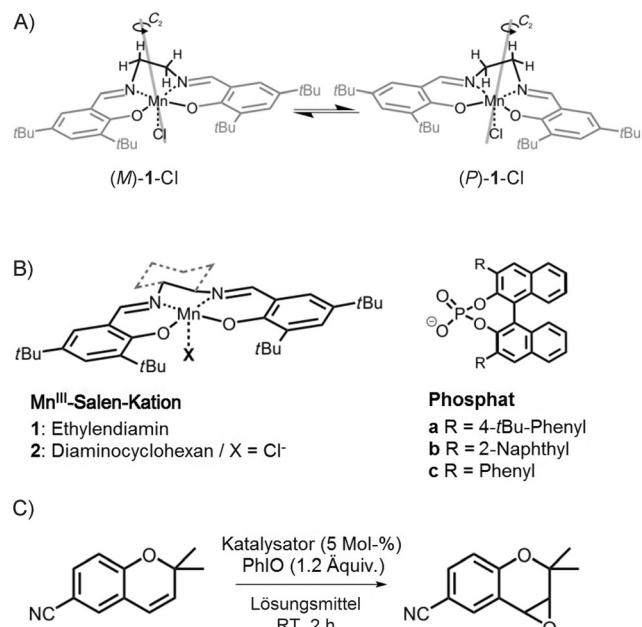
Dr. S. Liao, Prof. Dr. B. List

Max-Planck Institut für Kohlenforschung
Kaiser Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: list@kofo.mpg.de

[**] C.M. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung durch ein Liebig-Stipendium. Weiterhin danken wir der Max-Planck-Gesellschaft, dem Europäischen Forschungsrat (Advanced Grant „High Performance Lewis Acid Organocatalysis, HIPOCAT“) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Cluster of Excellence „Ruhr Explores Solvation“, RESOLV, EXC 1069) für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501271> zu finden.

Katalysator für Epoxidierungen an Olefinen vorgestellt.^[17] Komplexkationen wie **1** sind C_2 -symmetrisch und können eine von zwei chiralen, spiegelbildlichen Konformationen einnehmen (Schema 1 A).^[18] Jacobsen^[19] und Katsuki^[20]



Schema 1. Strukturen der Mn^{III}-Salen-Komplexe. A) Gleichgewicht zwischen den C_2 -symmetrischen chiralen Konformationen am Beispiel von **1-Cl**. B) Strukturen und Bezeichnungen der untersuchten Verbindungen. Kation **1** wird mit einem der chiralen Phosphate zu den Ionenpaaren **1a–1c** oder mit Chlorid zu **1-Cl** kombiniert. Die Chiralitätsbezeichnungen *R* und *S* für die Ionenpaare beziehen sich auf die Chiralität des Phosphats. In **2** wird Chiralität durch eine Cyclohexan-Modifikation des Salen-Rückgrats eingeführt, die durch gestrichelte Linien angedeutet ist. Die freien Säuren der Phosphate **a–c** werden mit **aH–cH** bezeichnet. C) Untersuchte Modellreaktion.

haben diese inhärente Chiralität unabhängig voneinander genutzt, um durch entsprechende Substitutionen am Salen-Rückgrat enantiomerenreine Katalysatoren abzuleiten. Diese modifizierten Katalysatoren zeigten beeindruckende Enantioselektivitäten und besonders Jacobsens Katalysator **2** hat große Popularität erlangt.^[21] Achirale Salen-Katalysatoren wie **1-OAc** führten zusammen mit neutralen Donorliganden wie Spartein oder chiralen N-Oxiden ebenfalls zu guten Enantioselektivitäten.^[22] Es wurde daher vermutet, dass die Liganden das Gleichgewicht zwischen den beiden chiralen Konformationen beeinflussen und es auf die Seite einer Konformation verschieben.

Basierend auf dem ACDC-Konzept^[23] wurden vor kurzem Ionenpaar-basierte Katalysatoren aus einem achiralen Mn^{III}-Salen-Kation **1** und enantiomerenreinen Phosphat-Anionen (**a–c**, Schema 1B) vorgestellt. Diese Katalysatoren waren nicht nur hoch effizient, sondern sie ergaben auch gute Enantioselektivitäten in Epoxidierungen und Sulfoxidierungen. Für eine Modellreaktion (Schema 1C)^[24] wurde allerdings festgestellt, dass geringe Modifikationen des Katalysators einen großen Einfluss auf die beobachteten Enantioselektivitäten hatten. So erzielte das Ionenpaar **1a** die höchsten

Enantioselektivitäten (95:5 e.r.), während der Austausch der 4-*tert*-Butylphenyl- gegen eine Naphthyl-Gruppe (**1b**) einen signifikanten Abfall und der Austausch gegen eine Phenyl-Gruppe das Verschwinden der Enantioselektivität zur Folge hatte (75:25 e.r. für **1b**, 52:48 e.r. für **1c**). Dem chiralen Anion wurde eine vergleichbare Funktion wie den chiralen neutralen Donorliganden zugesprochen.^[22] Da der Ionenpaar-Katalysator (*R*)-**1a** für verschiedene Substrate vergleichbare Enantioselektivitäten wie Jacobsens Katalysator (*R,R*)-**2** aufwies, wurde weiterhin angenommen, dass das aktive Zentrum in beiden Systemen strukturell ähnlich sein sollte (d.h. eine *M*-Konfiguration der Mn-Salen-Ebene).^[25]

Es war nun wichtig, die Hypothese einer Anionen-induzierten Chiralität im Kation experimentell zu bestätigen. Der Paramagnetismus des Metallions unterbindet nicht unbedingt die Interpretation eines ¹H-NMR-Spektrums,^[26] jedoch wiesen die Salze **1a–1c** in [D₆]Benzol nur wenige breite Signale auf, aufgrund derer nicht zwischen den Diastereomeren unterschieden werden konnte. VCD-Spektroskopie ist jedoch die geeignete Methode, um Anionen-induzierten Chiralitätstransfer in Bezug auf die katalytische Aktivität nachzuweisen. Da das Substrat das aktive Zentrum des Katalysators, ein *in situ* erzeugtes Mn^{V=O}, von der dem chiralen Anion gegenüberliegenden Seite erreicht, kann davon ausgegangen werden, dass Anion und Substrat nicht direkt miteinander wechselwirken.^[25] Der Chiralitätstransfer zwischen den Ionen kann damit unabhängig vom Substrat untersucht werden.

Abbildung 1 zeigt die experimentellen IR- und VCD-Spektren beider Enantiomere von **1a** zusammen mit den Spektren der Phosphorsäure **aH**. Zum Vergleich sind auch die Spektren von (*R*)-**2** gezeigt. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass die IR-Banden der freien Säure relativ schwach sind und dass im Bereich von 1520–1700 cm⁻¹ keine VCD-Banden zu beobachten sind. Da die beiden Mn^{III}-Salen-Komplexe strukturell sehr ähnlich sind, ist ebenfalls zu erwarten, dass die IR-Spektren von **1a** und **2** nur wenige offensichtliche Unterschiede zeigen. Hervorzuheben sind die identischen Bandenpositionen der C=N- und der aromatischen C=C-Streckschwingungen bei 1610 cm⁻¹ und 1535 cm⁻¹ des Kations (angedeutet mit gestrichelten Linien). Der auffälligste Unterschied zwischen den IR-Spektren von **1a** und **2** ist die Bande bei 1094 cm⁻¹ im Spektrum von **1a**, die der P-O-Streckschwingung des Phosphats zugeordnet werden kann. Im Spektrum der freien Säure ist diese Bande bei 1024 cm⁻¹ zu finden.

Im Unterschied zum IR-Spektrum wird das VCD-Spektrum von **1a** von Banden des chiralen Anions dominiert. Viele der ausgeprägten VCD-Banden von **1a** im Bereich unter 1500 cm⁻¹ können direkt mit Banden der freien Säure **aH** korreliert werden (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die wichtigsten Banden der VCD-Spektren von **1a** sind jedoch diejenigen, die im Wellenzahlbereich über 1500 cm⁻¹ zu finden sind. Hier zeigt sich, dass die beiden in den IR-Spektren der Komplexe hervorgehobenen Banden starke VCD-Signale aufweisen. Die Vorzeichen der VCD-Banden bei 1610 und 1535 cm⁻¹ von (*R*)-**1a** entsprechen dabei genau denen, die für Jacobsens Katalysator (*R*)-**2** gefunden werden. Dieses identische VCD-Absorptionsmuster deutet bereits darauf hin, dass das Kation in (*R*)-

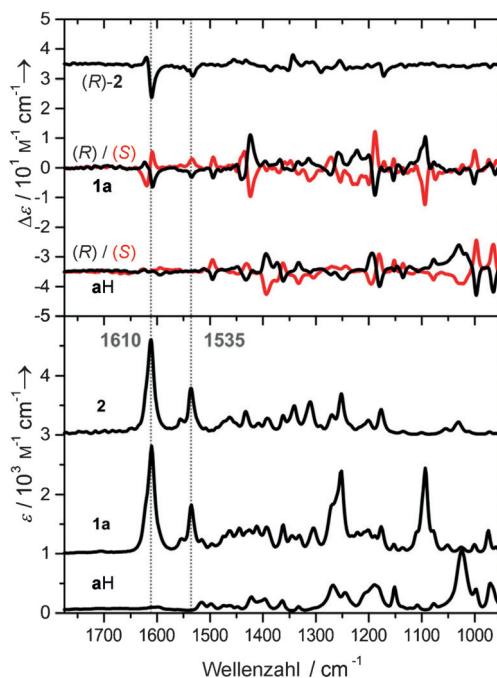


Abbildung 1. Experimentelle VCD- (oben) und IR-Spektren (unten) des Ionenpaar-Katalysators **1a** ($c=0.05 \text{ M}$), der entsprechenden freien Phosphorsäure **aH** ($c=0.08 \text{ M}$) und **(R)-2** ($c=0.15 \text{ M}$). Die Spektren wurden in $[\text{D}_3]\text{Chloroform}$ in einer BaF_2 -Messzelle mit $100 \mu\text{m}$ Schichtdicke gemessen.

1a vermutlich eine *M*-Konformation annehmen wird (Schema 1A).

Diese rein empirische Schlussfolgerung kann mit der Excitonkopplungs-Methode bestätigt werden. (siehe die Hintergrundinformationen).^[27] Auch die auf Basis der Dichtefunktionaltheorie berechneten IR- und VCD-Spektren vom Kation (*M*)-**1** sowie von **(R)-2** stützen diese Interpretation.^[28] Die berechneten Spektren von **2** zeigen eine sehr gute Überstimmung mit den experimentellen Spektren, und für das Kation **1** in einer *M*-Konformation werden die gleichen VCD-Absorptionsmuster wie für **2** erhalten (siehe Abbildung S2 und S4). Damit kann, selbst ohne die gleichzeitige Verfügbarkeit eines konfigurationsstabilen chiralen Katalysators, auf die Konfiguration des Kations geschlossen werden.

Die Spektren des Katalysators wurden zunächst in $[\text{D}_3]\text{Chloroform}$ aufgenommen, da die einzige starke Lösungsmittel-Absorptionsbande, die in den Spektren zu Überlappungen führen könnte, im Bereich unter 950 cm^{-1} liegt. Da der Katalysator **1a** jedoch auch eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit zeigte, wurden zusätzlich VCD-Spektren in anderen Lösungsmitteln aufgenommen (Abbildung 2, untere Spektren). Für $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und $[\text{H}_8]\text{THF}$, in denen hohe Enantioselektivitäten beobachtet wurden, wurden im Vergleich zur Messung in $[\text{D}_3]\text{Chloroform}$ sehr ähnliche Spektren erhalten, wobei Banden des Kations etwas intensiver erschienen. In Methanol, in dem für die Modellreaktion nahezu ein Racemat erhalten wurde, verschwanden auch die VCD-Signale der $\text{C}\equiv\text{N}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen. Auch in DMSO, das zwar unter den Reaktionsbedingungen selbst oxidiert wird und damit kein gutes Lösungsmittel für die Katalyse darstellt, zeigt sich das gleiche

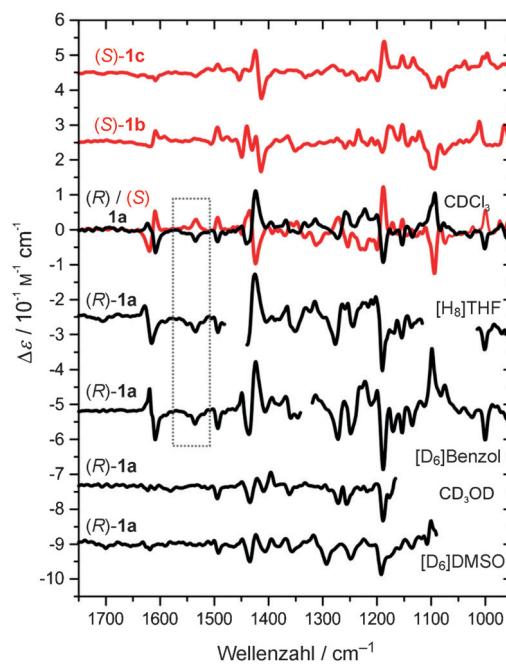


Abbildung 2. Vergleich der experimentellen VCD-Spektren von **1a** mit denen von **1b** und **1c** sowie mit Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die oberen Spektren zeigen die Spektren der Ionenpaare in $[\text{D}_3]\text{Chloroform}$. Die unteren Spektren zeigen die Daten für **1a** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Der hervorgehobene Bereich deutet den zur Quantifizierung verwendeten Bereich des Spektrums an.

Bild: Die Banden der Kationen sind im VCD nicht mehr zu beobachten. In den zugehörigen IR-Spektren (siehe Abbildung S8) ändern sich zwar ein paar Banden mit der Polarität des Lösungsmittels, doch diese Änderungen können nicht konsistent mit den Enantiomerenüberschüssen korreliert werden.

Eine quantitative Beziehung zwischen den VCD-Spektren und der katalytischen Aktivität von **1a** kann durch Vergleich der (integrierten) Intensität der VCD-Banden mit den Enantiomerenüberschüssen erreicht werden. Für das hier gezeigte Beispiel wurde die VCD-Bande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung im Bereich von $1565\text{--}1520 \text{ cm}^{-1}$ integriert, da sie keinen Vorzeichenwechsel zeigt (wie etwa die Bande bei 1610 cm^{-1}) und aufgrund der zugrundeliegende Schwingung ebenfalls nicht von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst wird (siehe Abbildung S8). Das erhaltene Korrelationsdiagramm (Abbildung 3) zeigt einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen *ee* und der VCD-Intensität. Diese Beobachtung bestätigt den vermuteten Zusammenhang zwischen der Katalysatorselektivität und der Induktion einer chiralen Konformation.

Anschließend wurden die Ionenpaar-basierten Katalysatoren **1b** und **1c** untersucht, die deutlich geringere Enantioselektivitäten zeigten. Der Vergleich ihrer VCD-Spektren mit den Spektren von **1a** (Abbildung 2, oben) zeigt deutlich, dass auch hier die VCD-Banden des Kations abnehmen. Die IR-Spektren der Ionenpaare im Bereich über 1500 cm^{-1} ändern sich jedoch nahezu nicht (siehe Abbildung S8), sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich der Grad der Ionenpaarung nicht verändert hat. Damit korreliert auch in diesen

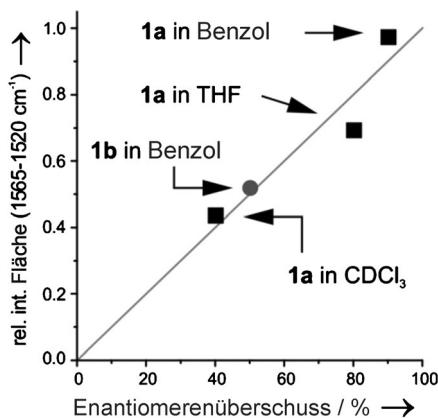


Abbildung 3. Auftragung der integrierten VCD-Intensität der C=C-Streckschwingung der Katalysatoren **1a** und **1b** in verschiedenen Lösungsmitteln gegen die experimentell erhaltenen Enantiomerenüberschüsse ($R^2 = 0.964$).

Fällen die VCD-Signalintensität mit der verminderten Enantioselektivität. Es lässt sich also folgern, dass alle drei Katalysator-Ionenpaare **1a–c** in Chloroform zwar Kontaktionenpaare bilden, die Anionen **b** und **c** jedoch weniger Einfluss auf das Konformerengleichgewicht ausüben. Die integrierte Intensität der C=C-Streckschwingung von **1b** in Benzol fügt sich ebenfalls gut in das Korrelationsdiagramm in Abbildung 3 ein.

Da die Experimente die Hypothese der chiralen Induktion einer spezifischen chiralen Konformation des Kations verifizieren, wurden die berechneten Strukturen der Ionenpaare genauer betrachtet. Abbildung 4 zeigt eine Seitenansicht des Ionenpaares (*R*)-**1a**. Es wird ersichtlich, dass die sterische Abstoßung zwischen der Ethylenbrücke und dem Phenylring der 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe (oder allgemein der R-Gruppe in Schema 1B) minimiert wird, wenn das Kation eine *M*-Konformation einnimmt. Weitere sterische Wechselwirkungen zwischen der 4-*tert*-Butyl-Gruppe des Anions mit denen in 3,3'-Position des Salen-Liganden drücken einen Arm des Salen-Liganden aus der Komplexebene. Dadurch wird die *M*-Konformation weiter stabilisiert und die axiale Chiralität des Anions effektiv auf das Kation übertragen. Mit letzterer Wechselwirkung hängt auch die Abnahme der Induktionskraft der anderen Anionen zusammen. Die

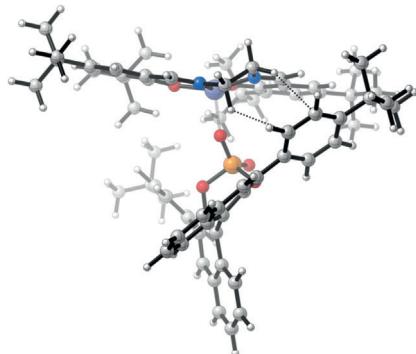


Abbildung 4. Seitenansicht der optimierten Struktur des Ionenpaares (*M*)-**1/(R)-a**. Weitere Ansichten sowie die Struktur von (*P*)-**1/(R)-a** sind in den Abbildungen S10 und S11 gezeigt.

Naphthyl- und Phenyl-Gruppe in **1b** und **1c** sind planar und damit sterisch weniger anspruchsvoll. Es fehlt somit an der starken sterischen Wechselwirkung der 3,3'-*tert*-Butyl-Gruppen mit dem Anion.

Zusammenfassend konnte damit zum ersten Mal mittels VCD-Spektroskopie gezeigt werden, wie chirale Anionen ihr katalytisch aktives Kation in eine chirale Konformation zwingen. Weiterhin konnte für das vorgestellte System der Ursprung der Enantiokontrolle aufgeklärt und eine klare Korrelation zwischen Chiralitätsinduktion und Enantioselektivitäten aufgestellt werden.

Der vorgestellte Ansatz kann auch auf andere Katalysatorsysteme übertragen werden, um Induktionsmechanismen besser zu verstehen. Diese können, ähnlich wie das vorgestellte System, auf einer Gleichgewichtsverschiebung^[29] oder zum Beispiel auf Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen beruhen. Zwei Voraussetzungen müssen die zu untersuchenden Systeme dabei idealerweise erfüllen: 1) Das Schlüsselintermediat, d.h. der molekulare Komplex in dem der entscheidende Chiralitätstransfer stattfindet, muss auch ohne den zweiten Reaktanten auftreten (andernfalls würde die Reaktion ablaufen), und 2) die Komponente des Systems, die chiral wird, sollte eine funktionelle Gruppe/eine Schwingungsbande aufweisen, die von den Schwingungen des chiralen Hilfsstoffs/Katalysators gut separierbar ist.

Es sollte jedoch hervorgehoben werden, dass es nicht nötig ist, Zugang zu einer ähnlichen, konfigurationsstabilen Vergleichssubstanz wie hier **2** zu haben, um die Ergebnisse interpretieren zu können. Wir arbeiten momentan an weiteren chiralen Katalysatorsystemen und entwickeln ein allgemeines Protokoll, um stereochemische Kommunikation genauer untersuchen zu können.

Experimentelles

Die Bausteine der chiralen Ionenpaare, d.h. die von Binol abgeleiteten Phosphate **aH–cH** sowie der von Ethyldiamin abgeleitete Mn^{III}-Salen-Komplex **1-Cl**, wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.^[24] Katalysator **2** wurde von Sigma Aldrich, Deutschland, bezogen.

Die IR- und VCD-Spektren wurden im Fingerprint-Bereich (1800–950 cm⁻¹) auf einem Bruker Vertex 70 V FT-IR-Spektrometer, das mit einer PMA-50-Einheit für VCD-Messungen ausgestattet ist, gemessen (spektrale Auflösung 4 cm⁻¹, optimale PEM-Frequenz 1500 cm⁻¹). Die Proben wurden in einer BaF₂-Messzelle mit 100 µm Schichtdicke gemessen, wobei für die VCD-Spektren ca. 30000 Scans akkumuliert wurden. Die Grundlinie der VCD-Spektren wurde durch Subtraktion des Spektrums von **1-Cl** oder der Racemate korrigiert. Einige Bereiche der VCD-Spektren von **1a** in [D₆]DMSO, [D₄]Methanol, [D₆]Benzol und [H₈]THF wurden entfernt, da hier starke Lösungsmittelbanden zu Artefakten geführt haben.

Weitere Details zur Geometrieoptimierung und Spektrenberechnung finden sich in den Hintergrundinformationen.

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Asymmetrische Gegenionen-gesteuerte Katalyse (ACDC) · Chiralitätstransfer · Ionische Wechselwirkungen · Schwingungszirkardichroismus

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8841–8845
Angew. Chem. **2015**, *127*, 8967–8971

- [1] S. Shirakawa, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4312–4348; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4408–4445.
- [2] a) R. R. Knowles, E. N. Jacobsen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20678–20685; b) K. Brak, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 534–561; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 558–588; c) M. Mahlau, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 518–533; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 540–556; d) R. J. Phipps, G. L. Hamilton, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 603–614.
- [3] P. Pfeiffer, K. Quehl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2667–2671.
- [4] a) J. Lacour, V. Hebbe-Viton, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 373–382; b) J. Lacour, D. Moraleda, *Chem. Commun.* **2009**, 7073–7089.
- [5] a) I. Fernández, P. S. Pregosin, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 76–82; b) D. Nama, D. Schott, P. S. Pregosin, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, *Organometallics* **2006**, *25*, 4596–4604; c) A. Moreno, P. S. Pregosin, G. Laurenczy, A. D. Phillips, P. J. Dyson, *Organometallics* **2009**, *28*, 6432–6441; d) C. Zuccaccia, G. Bellachoma, G. Cardaci, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11020–11028; e) A. Macchioni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 195–205; f) A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2039–2074; g) D. Zuccaccia, L. Belpassi, A. Macchioni, F. Tarantelli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4121–4135; h) E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin, L. Vial, C. Herse, J. Lacour, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2912–2918; i) T. J. Wenzel, *Discrimination of Chiral Compounds Using NMR Spectroscopy*. 1. Aufl., Wiley, New York, **2007**; j) J. Crassous, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 830–845.
- [6] J. Autschbach, *Chirality* **2009**, *21*, E116–E152.
- [7] L. A. Nafie, *Vibrational Optical Activity*, Wiley, Chichester, **2011**.
- [8] a) L. G. Felippe, J. M. Batista, Jr., D. C. Baldoqui, I. R. Nascimento, M. J. Kato, Y. He, L. A. Nafie, M. Furlan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4208–4214; b) C. Areche, A. San-Martín, J. Rovirosa, M. A. Muñoz, A. Hernández-Barragán, M. A. Bucio, P. Joseph-Nathan, *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 79–82.
- [9] S. Qiu, E. De Gussem, K. A. Tehrani, S. Sergeyev, P. Bultinck, W. Herrebout, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 8903–8914.
- [10] a) S. R. Domingos, S. J. Roeters, S. Amirjalayer, Z. Yu, S. Hecht, S. Woutersen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17263–17267; b) J. L. Arbour, H. S. Rzepa, J. Contreras-García, L. A. Adrio, E. M. Barreiro, K. K. Hii, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11317–11324.
- [11] H. Sato, Y. Mori, A. Yamagishi, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6873–6878.
- [12] C. Merten, M. Amkreutz, A. Hartwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11635–11641.
- [13] a) C. Merten, R. McDonald, Y. Xu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3177–3182; b) V. P. Nicu, E. J. Baerends, P. L. Polavarapu, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8366–8373.
- [14] a) M. Losada, Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3127–3135; b) M. Losada, P. Nguyen, Y. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5621–5627.
- [15] C. Merten, Y. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2073–2076; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2127–2130.
- [16] D. Bas, T. Bürgi, J. Lacour, J. Vachon, J. Weber, *Chirality* **2005**, *17 Suppl*, S143–148.
- [17] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309–2320.
- [18] a) Y. N. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4325–4328; b) T. Hashihayata, Y. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1996**, 1079–1081; c) K. Miura, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 783–785.
- [19] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2803.
- [20] R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345–7348.
- [21] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691–1693.
- [22] T. Hashihayata, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9541–9552.
- [23] S. Mayer, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193–4195; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4299–4301.
- [24] S. Liao, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 628–631; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 638–641.
- [25] D. D. Ford, L. P. C. Nielsen, S. J. Zuend, C. B. Musgrave, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15595–15608.
- [26] J. Lacour, J. J. Jodry, D. Monchaud, *Chem. Commun.* **2001**, 2302–2303.
- [27] T. Taniguchi, K. Monde, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3695–3698.
- [28] P. J. Stephens, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 748–752.
- [29] a) P. Dydio, C. Rubay, T. Gadzikwa, M. Lutz, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17176–17179; b) R. Dorta, L. Shimon, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 751–758; c) D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3125–3132.

Eingegangen am 9. Februar 2015,
veränderte Fassung am 30. März 2015
Online veröffentlicht am 23. Juni 2015