

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Rhodium-Präkatalysatoren in der asymmetrischen Katalyse

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

von

Angelika Preetz

aus Rostock

geboren am 05.12.1980 in Stendal

Rostock, 28. November 2008

Die vorliegende Dissertation wurde vom 01.10.2005 bis 28.11.2008 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Anleitung von PD Dr. Detlef Heller erstellt.

Gutachter

PD Dr. Detlef Heller, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Prof. Dr. Axel Schulz, Universität Rostock, Institut für Chemie
Prof. Dr. Martin Oestreich, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Organisch-Chemisches Institut

Die vorliegende Dissertation wurde am 10.02.2009 verteidigt.

Dank

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein großer Dank gilt meinem geschätzten Doktorvater PD Dr. Detlef Heller. Er hat mir nicht nur ein äußerst spannendes Thema überlassen, sondern mir darüber hinaus mit vielen wertvollen Anregungen und kritischen Hinweisen zu Inhalt und methodischer Herangehensweise zur Seite gestanden.

Ich danke der Arbeitsgruppe Heller für die außergewöhnlich produktive und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Bei Dr. Hans-Joachim Drexler bedanke ich mich in besonderem Maße für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen sowie der vielfachen Hilfestellung bei analytischen Problemen.

Ich danke unserer „Laborfee“ Cornelia Pribbenow für die experimentelle Unterstützung im Labor.

Außerdem gebührt Dr. Thomas Schmidt und Christian Fischer Dank für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Christina Kohrt danke ich für ihre sorgfältige und gewissenhafte Durchführung von Experimenten besonders in der Endphase meiner Promotion.

Dr. Zhenya Dai und Dr. Olga Serdyuk sowie Stefan Schulz danke ich dafür, dass sie mir organische Substrate für meine Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben.

Dr. Wolfgang Baumann sei besonders für die Hilfe bei unzähligen Fragestellungen zur NMR-Spektroskopie gedankt sowie für die Anfertigung so einiger Sondermessungen.

Der analytischen Abteilung des LIKAT danke ich für die Durchführung der zahlreichen Routinemessungen.

Für angeregte und anregende fachliche Diskussionen bedanke ich mich bei Dr. Detlef Selent und Dr. Marko Hapke.

Dr. Helmut Buschmann danke ich dafür, dass er mir den dreimonatigen Aufenthalt in Barcelona ermöglicht hat. Den Mitarbeitern der Abteilung Chemische Forschung der Firma Esteve danke ich für ein sehr schönes Arbeitsklima.

Bei meinen Freunden Anne Brennfürer, Thomas Deierling und Vera Zimmermann möchte ich mich für die ausgesprochen schöne gemeinsame Zeit bedanken und dafür, dass sie immer für mich da waren.

Ich danke Benjamin Schäffner für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir ein Stipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ zur Verfügung gestellt hat.

Ein sehr herzlicher Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Freund, die alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kurzfassung

Es wurden Untersuchungen (NMR, Röntgenkristallstrukturanalyse) an Rhodium/Bisphosphan-Komplexen durchgeführt, die als Katalysatorvorstufen in der homogenen asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden können.

Im Mittelpunkt stand dabei der sogenannte Solvenskomplex vom Typ $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ mit PP = chirales Bisphosphan; Solvens = koordinierendes Lösungsmittel, z.B. MeOH, THF, Aceton; Anion = schwach koordinierendes Anion. Die Darstellung, Charakterisierung und Anwendung von Solvenskomplexen in homogenen Katalysen (asymmetrische Hydrierung und Ringöffnung, reduktive Cyclisierung) sowie ihre Reaktivität gegenüber Additiven wurden untersucht. Durch die Zugabe von basischen oder Halogenidadditiven bilden sich Mehrkernkomplexe, z.B. $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$, welche ebenfalls ausführlich charakterisiert wurden.

Abstract

Investigations (NMR, X-ray) on rhodium/diphosphine complexes, which can be applied as pre-catalysts in homogeneous asymmetric catalysis, were accomplished.

They were focussed on the so-called solvate complex of the type $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{solvent})_2]\text{anion}$ with PP = chiral diphosphine; solvent = coordinating solvent such as MeOH, THF, acetone; anion = weakly coordinating anion. Synthesis, characterization and application in homogeneous catalyses (asymmetric hydrogenation and ring opening, reductive cyclization) as well as their reactivity towards additives have been investigated. By addition of basic or halide additives multinuclear complexes form, e.g. $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$, which were investigated in detail as well.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	ix
In der Arbeit verwendete Bisphosphanliganden	xi
1 Einleitung	1
1.1 Zur Bedeutung der asymmetrischen Katalyse	1
1.2 Übergangsmetallkomplexe in der asymmetrischen Katalyse	3
1.3 Rhodium/Bisphosphan-Präkatalysatoren	3
1.3.1 Allgemeines	3
1.3.2 Zielstellung	7
2 Solvenskomplexe	8
2.1 Einleitung	8
2.2 Synthese von Diolefinkomplexen	11
2.3 Quantifizierung von Diolefinhydrierungen	12
2.3.1 Modellierung der Wasserstoffaufnahme	12
2.3.2 Bestimmung und Diskussion neuer Pseudogeschwindigkeitskonstanten	17
2.3.3 Weiterführende Untersuchungen am DIPAMP/NBD-System	20
2.4 Überprüfung ermittelter Pseudogeschwindigkeitskonstanten	23
2.5 Charakterisierung von Solvenskomplexen	24
2.6 Zusammenfassung	28
3 Aromatenverbrückte Dimere	29
3.1 Einleitung	29
3.2 Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2^{2+}$	29
3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2^{2+}$	35
3.4 Zusammenfassung	40
4 Reaktionen von Solvenskomplexen mit Additiven	41
4.1 Einleitung	41
4.2 Basische Additive	43
4.2.1 Neue Rhodium-Dreikernkomplexe mit μ_3 -Methoxy- bzw. μ_3 -Hydroxyverbrückung	43
4.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Dreikernkomplexe	45
4.2.3 Dreikernkomplexe als desaktivierende Spezies in der homogenen Hydrierung	47
4.2.3.1 Desaktivierung durch basische Additive	47
4.2.3.2 Desaktivierung durch basische Substrate	48
4.3 Aktivierung von Rhodium-Dreikernkomplexen mittels saurer Additive	50
4.4 Halogenide als Additive	54
4.4.1 Erste Beobachtungen	54
4.4.2 Me-DuPHOS als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen	55
4.4.2.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe	55
4.4.2.2 Unabhängige Synthese des Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	56
4.4.2.3 μ -Bromoverbrückte Mehrkernkomplexe	57
4.4.3 Et-DuPHOS als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen	59
4.4.3.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe	59
4.4.3.2 μ -Bromoverbrückte Mehrkernkomplexe	59
4.4.4 DIPAMP als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen	60
4.4.4.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe	60
4.4.4.2 Synthese von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	62
4.4.4.3 μ -Bromoverbrückte Mehrkernkomplexe	65

4.4.5 BINAP als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen	65
4.4.5.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe	65
4.4.5.2 Unabhängige Synthese des Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	66
4.4.6 μ -Halogenverbrückte Mehrkernkomplexe als desaktivierende Spezies in der asymmetrischen Hydrierung	68
4.5 Zusammenfassung	71
5 Solvenskomplexe und aromatenverbrückte Dimere in der Katalyse	72
5.1 Asymmetrische Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen	72
5.1.1 Einleitung	72
5.1.2 Untersuchungen am klassischen Lautens-Katalysatorsystem	74
5.1.3 Asymmetrische Ringöffnung mit Solvenskomplexen	76
5.1.4 Mikrowellenunterstützte asymmetrische Ringöffnung	81
5.2 C-C-Bindungsknüpfung unter Hydrierbedingungen	82
5.2.1 Einleitung	82
5.2.2 Untersuchungen zur <i>in situ</i> -Technik	84
5.2.3 Untersuchungen mit dem aromatenverbrückten Dimer $[\text{Rh}(\text{BINAP})_2]^{2+}$	89
5.3 Zusammenfassung	91
6 Zusammenfassung	92
7 Anhang	95
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken	95
7.2 Durchführung der Hydrierversuche	95
7.2.1 Diolefinhydrierungen	95
7.2.2 Hydrierung prochiraler Olefine	95
7.3 Analysenmethoden	96
7.3.1 Gaschromatographie	96
7.3.2 High performance liquid chromatography	96
7.3.3 Massenspektrometrie	97
7.3.4 Elementaranalyse	97
7.3.5 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie	97
7.3.6 Röntgenkristallstrukturanalyse	97
7.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe und Substrate	98
7.4.1 Diolefinkomplexe	98
7.4.2 Solvenskomplexe	99
7.4.3 Mehrkernkomplexe	100
7.4.3.1 Aromatenverbrückte Dimere	100
7.4.3.2 Dreikernkomplexe mit μ_3 -Methoxy- bzw. μ_3 -Hydroxyverbrückung	101
7.4.3.3 μ -Halogenverbrückte Mehrkernkomplexe	103
7.4.3.4 Andere Komplexe	104
7.4.4 Ringöffnungsprodukte von Oxabenzonorbornadien	105
7.4.5 Produkt der reduktiven Cyclisierung	107
7.5 Ergänzende Abbildungen und Tabellen	108
7.5.1 Zu Kapitel 2	108
7.5.2 Zu Kapitel 3	112
7.5.3 Zu Kapitel 4	113
7.5.4 Zu Kapitel 5	124
7.6 Beispielrechnung zum Umsatz der stöchiometrischen Diolefinhydrierung	125
7.7 Kristallographische Daten	126
8 Literaturverzeichnis	137

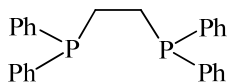
Abkürzungsverzeichnis

ARO	asymmetrische Ringöffnung
BAr ^F	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
BDPP	2,4-Bis(diphenylphosphino)pentan
BINAPHOS	2-Diphenylphosphino-2'-(2,2'-binaphthylphosphit)binaphthyl
BINAPO	1,1'-Bis(diphenylphosphino)binaphthol
BIPHEP	Bis(phosphino)biphenyl
c	Katalysator
CHIRAPHOS	2,3-Bis(diphenylphosphino)butan
COD	(Z)-1,5-Cyclooctadien
COSY	correlation spectroscopy
cyc	Cyclohexyl
CYCPHOS	1,2-Bis(diphenylphosphino)-1-cyclohexylethan
Cyc-JaPHOS	1-(2-Dicyclohexylphosphinophenyl)pyrol-2-dicyclohexylphosphin
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DFEPE	1,2-Bis(pentafluoroethylphosphino)ethan
DIOP	2,3-(O)-Isopropyliden-2,4-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan
DIPH	1,2-Phenylen-bis(methylphenylphosphan)
DiPPE	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan
DIPOF	2-(Diphenylphosphino)-1-(4-isopropyl-2-oxazoliny)ferrocen
DPEPHOS	Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether
DPPM	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan
DPPP	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DTBPM	1,1-Bis(di- ^t butylphosphino)methan
<i>ee</i>	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
Et	Ethyl
EXFAS	extended X-ray absorption fine structure (X-Ray Absorptionsspektroskopie)
GC	Gaschromatographie
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HPLC	high performance liquid chromatography
<i>i</i>	iso
i.A.	isolierte Ausbeute

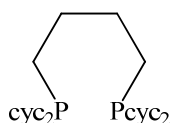
<i>J</i>	Kopplungskonstante
JOSIPHOS	1-(2-(Diphenylphosphino)ferrocenyl)ethyldicyclohexylphosphan
k_i	(Pseudo)Geschwindigkeitskonstante
M	Mittelpunkt einer Doppelbindung
Me	Methyl
MTBE	Methyl- <i>t</i> -Butylether
NBD	2,5-Norbornadien (Bicyclo[2.2.1]heptadien)
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernmagnetische Resonanzspektroskopie)
nu	Nukleophil
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
Ph- β -glup	4,6- <i>O</i> -(<i>R</i>)-Benzyliden-2,3-bis(<i>O</i> -diphenylphosphino)- β -D-glucopyranosid
PP	Bisphosphan, i.d.R. chiral
Pr	Propyl
rds	rate determining step (geschwindigkeitsbestimmender Schritt)
s	Substrat
δ	chemische Verschiebung
SKEWPHOS	siehe BDPP
<i>t</i>	tertiär
T	Temperatur
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl (p-Toluensulfonat)
Xyliphos	1-[2-(Diphenylphosphanyl)ferrocenyl]ethyldi(3,5-xyllyl)phosphan

In der Arbeit verwendete Bisphosphanliganden

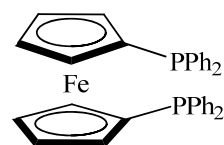
achirale Liganden



DPPE
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan

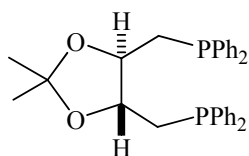


DCPB
1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)butan

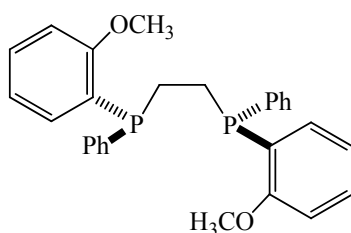


DPPF
1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen

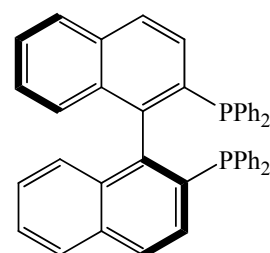
chirale Liganden



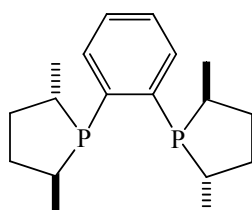
(*R,R*)-DIOP
(4*R*,5*R*)-(-)-4,5-Bis
(diphenylphosphino-methyl)-
2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
1971, Kagan



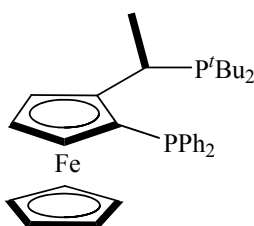
(*S,S*)-DIPAMP
(*S,S*)-(+)-1,2-Bis(*o*-methoxy-phenyl)-
phenylphosphino)ethan
1975, Knowles



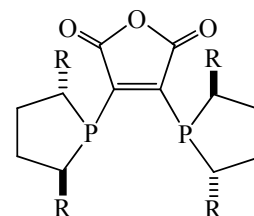
(*S*)-BINAP
(*S*)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-
1,1'-binaphthyl
1986, Noyori



(*S,S*)-Me-DuPHOS
(+)-1,2-Bis((2*S*,5*S*)-2,5-
dimethylphospholano)benzol
1991, Burk



(*R,S*)-PPF-^{*t*}Bu₂
(*R*)-(-)-1-((*S*)-2-(Diphenylphosphino)-
ferrocenyl)-ethyl-di-^{*t*}butylphosphan
1994, Togni



catASium[®] M [1]
(-)-2,3-Bis((2*R*,5*R*)-2,5-dimethyl-
phospholano)maleinsäureanhydrid
2003, Börner

[i] Der Ligand catASium[®] M wird im gesamten Dokument der Übersichtlichkeit halber als Catasium beschrieben (mit R = Me).

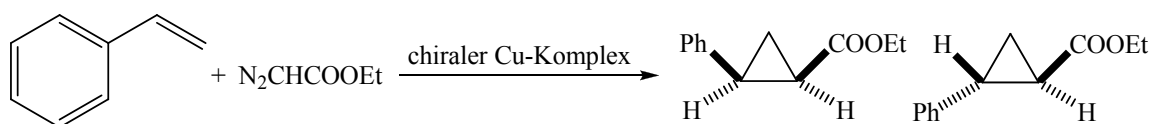
1 Einleitung

1.1 Zur Bedeutung der asymmetrischen Katalyse

Zur homogenen Katalyse zählt neben der klassischen Säure-Base-Katalyse und der Organokatalyse die Katalyse mit löslichen Metallkomplexen, in den meisten Fällen Übergangsmetallkomplexen.^[1] Das große Potential letzterer besteht vor allem darin, dass die katalytische Aktivität und Selektivität (Chemo-, Regio- und Stereoselektivität) dieser Katalysatoren außerordentlich hoch sein kann. Die Ursache dafür liegt in der Möglichkeit der Katalysatoroptimierung z.B. durch verschiedene Übergangsmetalle und Liganden sowie durch Variation der Oxidationsstufe bzw. der Koordinationsgeometrie.^[2]

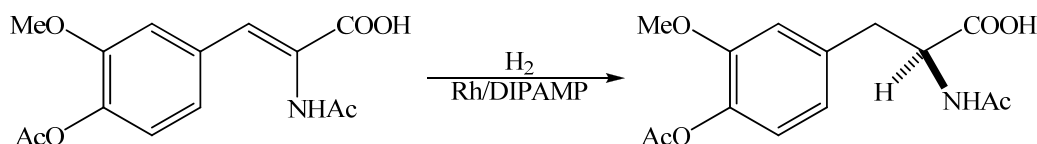
Mit optisch aktiven Komplexen sind stereoselektive Katalysen durchführbar, die im Idealfall ausschließlich eines von zwei möglichen zu bildenden Chiralitätselementen^[i] generieren.

Bereits 1966 beschrieben Noyori und Mitarbeiter für die Cyclopropanierung von Styrol eine asymmetrische Katalyse durch einen strukturell definierten chiralen Übergangsmetallkomplex, Schema 1.^[3]



Schema 1: Asymmetrische Cyclopropanierung nach Noyori *et al.*

Nur wenige Jahre später brachten Knowles und Mitarbeiter die asymmetrische Hydrierung einer α -Dehydroaminozimtsäure mit einem kationischen Rh(I)-Bisphosphan-Komplex zur industriellen Anwendung. Sie lieferte die unmittelbare Vorstufe zum L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA, Antiparkinsonmittel) mit einem Enantiomerenüberschuss von 96%, Schema 2. Diese Arbeiten fanden 2001 mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an William S. Knowles Anerkennung.^[4,5]



Schema 2: Schlüsselschritt der L-DOPA-Synthese.

Weitere wichtige asymmetrische Katalysen mit Übergangsmetallkomplexen, die ebenfalls eine industrielle Anwendung gefunden haben bzw. von großem akademischem Interesse sind, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Neben der asymmetrischen Hydrierung, die sicher die größte Bedeutung hat, besonders weil sie die wohl am besten verstandene asymmetrische Katalyse ist, zählen die Hydroformylierung und Oxidationsreaktionen (Epoxidierung, Dihydroxylierung) zu den Katalysen mit der höchsten Anwendungsbreite.

[i] Es werden zentrale, axiale, planare und helicale Chiralität unterschieden.

Tabelle 1: Wichtige asymmetrische Katalysen als Schlüsselschritte der Synthese relevanter chemischer Verbindungen

Katalyse	Katalysatorsystem	Beispiel	Anwendung der Beispielverbindung
Hydrierung ^[6]	Rh/DIPAMP	L-DOPA ^[5]	Antiparkinsonmittel
	Rh/Ph- β -glup	L-DOPA ^[7]	Antiparkinsonmittel
	Ir/XyliPHOS/HI	Metolachlor ^[8]	Gräserbizid
	Ru/BINAP ^[i]	Citronellol ^[9]	Duftstoff
Naproxen ^[9]		Entzündungshemmer	
Hydroformylierung ^[10]	Rh(acac)(CO) ₂ /BINAPHOS	verzweigte Aldehyde ^[11]	chirale Bausteine, Vorstufen zu Entzündungshemmern (z.B. Ibuprofen), Aminosäuren u.a.
Epoxidierung ^[12]	Ti(O ⁱ Pr) ₄ /Diethyltartrat	Glycidol ^[13]	Schlüsselintermediat u.a. zu Betablockern
		(+)-Disparlur ^[14]	Sexualpheromon einer Mottenart
	Mn/Salen	Indinavir ^[9]	HIV-Proteaseinhibitor
Dihydroxylierung ^[15]	OsO ₄ / Dihydrochinidin	(<i>R</i>)-2-Chlorophenyl-1,2-dihydroxy-ethan	chiraler Baustein
Hydrolytische Racematspaltung ^[16]	Co/Salen	Epichlorhydrin ^[17]	Epoxidbaustein, Glycerinsynthese
Olefinisomerisierung ^[18]	Rh/BINAP	(-)-Menthol ^[19]	Aromastoff
allylische Alkylierung ^[20]	Pd/BINAPO	γ -Lycoran ^[20c,21]	Testsubstrat für Alkaloid-Synthesestrategien
Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen ^[22,23,24]	Rh/C ₂ -Ferriphos	Cyclohexyl-1,2-diamine ^[22i]	Grundkörper z.B. von Liganden und Schmerzmitteln
	Pd/ ⁱ Pr-DIPOF/[ZnR ₂]	Ionomycin ^[23c]	Ionophor ^[ii] für Ca ²⁺
	Ni/BINAP	Sertralin ^[24c]	Antidepressivum

[i] Für ihre herausragenden Leistungen auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse (“for their work on chirally catalysed [...] reactions”) erhielten Ryoji Noyori (Hydrierungen) und K. Barry Sharpless (Oxidationen) zusammen mit William S. Knowles 2001 den Nobelpreis für Chemie.

[ii] Ionophore chelatisieren anorganische Kationen und transportieren sie durch Lipidmembranen in Zellen.

1.2 Übergangsmetallkomplexe in der asymmetrischen Katalyse

Neben Rh gehören Pd, Ru, Ir, Pt sowie Ti zu den am häufigsten verwendeten Übergangsmetallen. Allerdings steigt aufgrund stark steigender Preise der späten Übergangsmetalle – dies betrifft insbesondere Rh – auch die Nachfrage an kostengünstigen, alternativen Metallen. Die Forschung auf dem Gebiet von Eisenkomplexen wurde daher in den letzten Jahren deutlich intensiviert.^[25]

Als selektionsinduzierende Liganden werden sowohl einzähnige als auch mehrzähnige – meist Phosphane – verwendet. Dabei werden durch die chelatisierende Koordination von mehrzähnigen Liganden i.d.R. bessere Enantioselektivitäten im entsprechenden Produkt erreicht.

Eine interessante Alternative zu den klassischen P, N, O (oder S) Liganden bieten chirale Diene.^[26] Bislang wurden sowohl Pd-, Ir- als auch Rh-Komplexe mit chiralen Dienen als selektionsinduzierende Liganden synthetisiert. In den entsprechenden Beispielen wurden erstaunlich stabile Komplexe erhalten, die erfolgreich in asymmetrisch katalysierten Reaktionen an Doppelbindungen eingesetzt wurden.

Ein Präkatalysator oder Precursor eines katalytischen Prozesses ist nach Ref. [27]

„agreed to be the immediate storable predecessor of the catalytically active species consisting of only one (“single-source“) or several compounds.“

Für die Anwendung von Übergangsmetallkomplexen als Präkatalysatoren gilt also, dass sie sich leicht in die katalytisch aktive Spezies überführen lassen sollten, wenn auch die chemische Struktur der katalytisch aktiven Spezies nicht für jeden Reaktionstyp (z.B. Polymerisationskatalysatoren) genau bekannt ist.

1.3 Rhodium/Bisphosphan-Präkatalysatoren

1.3.1 Allgemeines

Zu den sehr häufig in der asymmetrischen Katalyse eingesetzten Präkatalysatoren gehören Rhodium/Bisphosphan-Systeme. Kommerziell erhältliche Präkatalysatoren vom Typ $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ oder die Komponenten von *in situ*-Systemen werden u.a. in der asymmetrischen Hydrierung,^[6] der Hydroformylierung,^[10] der Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen,^[22] der C-C-Bindungsbildung unter Hydrierbedingungen,^[28] der Olefinisomerisierung^[19] und der 1,4-Addition von Organoboronsäuren^[29] verwendet, Abbildung 1.

In den kationischen Diolefin-Komplexen befindet sich neben dem Zentralatom als aktives Zentrum und dem chiralen, stereoselektionsinduzierenden Liganden ein Diolefin als Platzhalterligand („spectator ligand“) – zumeist 1,5-Cyclooctadien (COD) oder 2,5-Norbornadien (NBD). Dieser erlaubt i.d.R. die problemlose Handhabung (Stabilität, Lagerbarkeit) des Komplexes. Als Ladungsausgleich dient ein meist schwach koordinierendes Anion.

Bei der *in situ*-Technik wird eine Übergangsmetallverbindung (auch „procatalyst“) mit dem Liganden (auch „cocatalyst“) umgesetzt.^[30] Typische „procatalysts“ sind z.B. $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ^[31] bzw. $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{Anion}$.

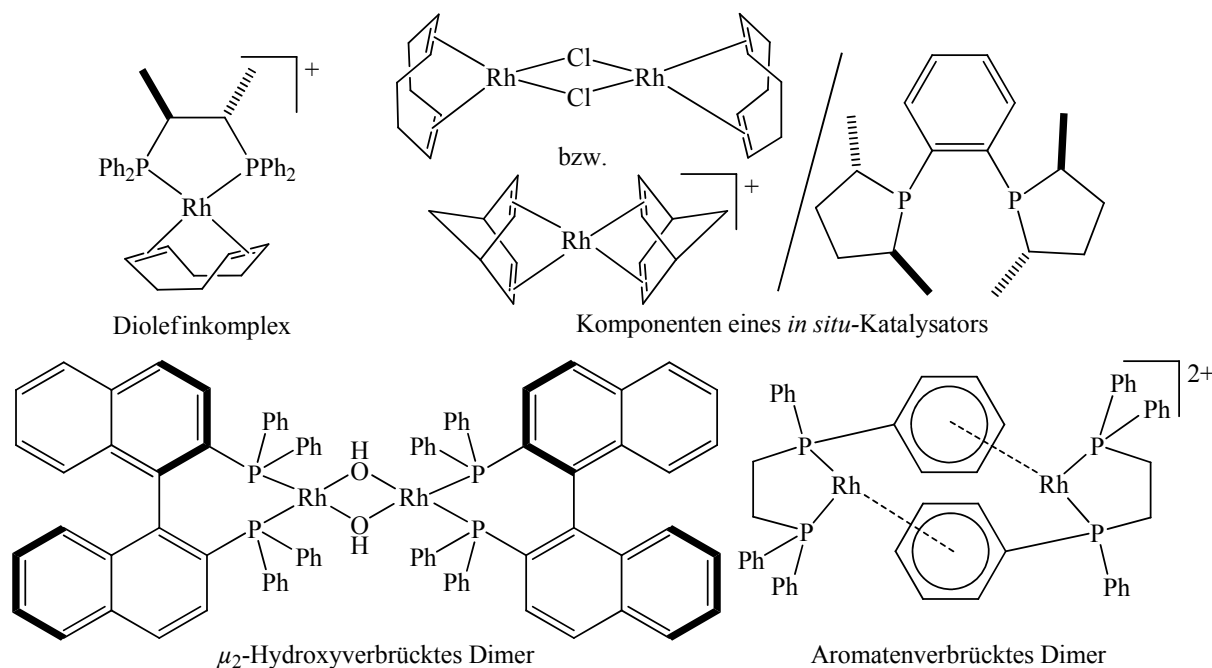


Abbildung 1: Beispiele für Rh-Bisphosphan-Präkatalysatoren.

Die Vorteile der *in situ*-Technik ^[i] liegen in der bequemen Durchführbarkeit von Routineanwendungen sowie in der Möglichkeit, das Metall/Ligand-Verhältnis zu variieren. ^[32]

Eine weitere Art von Rhodium/Bisphosphan-Präkatalysatoren stellen binukleare Neutralkomplexe dar, in denen zwei Rhodium/Bisphosphan-Einheiten beispielsweise über zwei μ_2 -Halogenid-Brücken wie im $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ oder zwei μ_2 -Hydroxy-Brücken ^[29b,33] verbunden sind.

Dabei wird allgemein angenommen, dass sich $[\text{Rh}_2(\text{PP})_2(\mu_2\text{-X})_2]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aus $[\text{Rh}_2(\text{Olefin})_4(\mu_2\text{-X})_2]$ bzw. $[\text{Rh}_2(\text{Diolefin})_2(\mu_2\text{-X})_2]$ und PP im Verhältnis $\text{Rh}:\text{PP} = 1:1$ bilden. ^[ii] Entsprechende Komplexe sind für verschiedene Bisphosphanliganden seit langem beschrieben. ^[34] Die Darstellung von $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ erfolgte ebenfalls nach dieser Methode. ^[29b] Poë und Mitarbeiter veröffentlichten die entsprechende Röntgenkristallstrukturanalyse dieses neutralen Zweikernkomplexes. ^[35] Weitere analoge Strukturen u.a. mit einzähnigen Phosphanliganden ^[36] sowie mit Phosphinitliganden ^[37] sind beschrieben.

Die Stabilität von μ_2 -halogenverbrückten dimeren Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2(\text{PP})_2(\mu_2\text{-X})_2]$ sollte in der Reihenfolge $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ abnehmen. ^[38] Für $\text{X} = \text{Br}$ ist die Röntgenkristallstruktur für DPPM sowie mit den einzähnigen Liganden PMe_3 und $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ beschrieben, allerdings handelt es sich um Rh(III)-Komplexe der allgemeinen Form $[\text{Rh}_2(\text{PP})_2(\mu_2\text{-Br})_2(\text{Br})_4]$. ^[39] Für $\text{X} = \text{I}$ sind einige wenige Komplexe beschrieben, ^[34a,40] ein Strukturbeleg existiert jedoch lediglich mit DPPP als Ligand, wobei am Rh zusätzlich H und I koordiniert sind. ^[40b]

Ein Strukturbeleg mit $\text{X} = \text{F}$ gelang bisher lediglich für monodentate Phosphanliganden. ^[41]

Erste aromatenverbrückte Dimere wurden zunächst von Halpern und Riley für die Liganden DPPE und CYCPHOS beschrieben. ^[42] Wie üblich sind an jedes Rhodiumatom im Dimer chelatierend zwei Phosphoratome des Liganden gebunden. Außerdem koordiniert jedoch jeweils ein Phenylring des Liganden am anderen Rhodiumatom. Das entsprechende Dimer

[i] Nach Brunner *et al.* werden etwa für die Hälfte der Untersuchungen asymmetrischer Hydrierungen mit dem Modellsubstrat (*Z*)-*N*-Acetylaminozimtsäure die Katalysatoren *in-situ* generiert. ^[30]

[ii] So basiert z.B. das Halogenaustauschprotokoll, das Lautens *et al.* für die asymmetrische Ringöffnung verwenden (siehe Kapitel 5.1), auf dieser Vorstellung, wengleich die letztlich resultierende Spezies nie spektroskopisch charakterisiert wurde. ^[22]

des achiralen Liganden DPPE, $[\text{Rh}(\text{DPPE})]_2^{2+}$,^[i] wurde später von Bosnich näher untersucht und als Präkatalysator in der Hydrosylierung und -acylierung angewendet.^[43] Weitere derartige phenylverbrückte dimere Spezies sind sowohl mit anderen chelatisierenden Bisphosphanliganden^[44] als auch mit einzähnigen Phosphanliganden beschrieben.^[45,ii] Im Rahmen meiner Diplomarbeit^[48] gelang es, den aromatenverbrückten dimeren DIPAMP-Komplex zu isolieren und die dimere Struktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse erstmals zu bestätigen, Abbildung 2.^[iii]

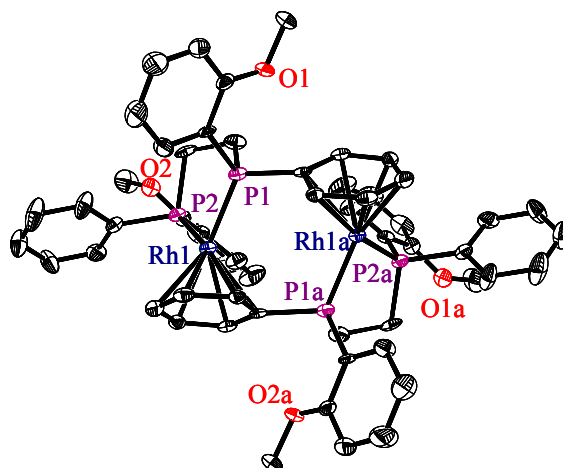


Abbildung 2: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}((S,S)\text{-DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Sowohl $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2^{2+}$ als auch $[\text{Rh}(\text{DPPE})]_2^{2+}$ wurden erfolgreich als Präkatalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung eingesetzt; eine nähere NMR-spektroskopische Untersuchung des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2^{2+}$ war im Rahmen der Diplomarbeit allerdings nicht möglich.

Obwohl sich die verschiedenen Rhodium/Bisphosphan-Präkatalysatoren stark unterscheiden, ist die „aktive Spezies“ in allen Fällen dieselbe, nämlich die hypothetische, monomere Einheit „ $[\text{Rh}(\text{PP})]^{+}$ “, die in den jeweiligen Fällen durch Mono- bzw. Diene oder durch Dimerisierung (über Aromaten oder μ -verbrückende Einheiten) stabilisiert ist. Erfolgt in Lösung alternativ eine Stabilisierung durch das Lösungsmittel, so resultiert der sogenannte Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]^+$,^[iv] der z.B. in der asymmetrischen Hydrierung die aktive Spezies im Katalysezyklus repräsentiert.^[v]

Erste Arbeiten zu derartigen Solvenskomplexen gehen auf Schrock und Osborn zurück.^[50]

Pioniere auf dem Gebiet der mechanistischen Untersuchungen von asymmetrischen Hydrierungen mit Rhodium/Bisphosphan-Komplexen waren die Arbeitsgruppen um Halpern^[51]

[i] In CD_3CN wurde neben dem Dimer $[\text{Rh}(\text{DPPE})]_2^{2+}$ eine zusätzliche Spezies beobachtet. Es wurde postuliert, dass es sich bei der zweiten Spezies um eine diastereomere Form der ersten handelt. Jeweils ein P-Atom im Ligand wird durch die zusätzliche Koordination des einen Phenylrings, welcher an das gegenüberliegende Rh-Atom koordiniert, chiral.

[ii] Auf Aromatenkomplexe, die auf der Koordination von Phenylringen des eigenen Liganden^[46] oder Anions^[47] basieren und ebenfalls als Präkatalysatoren eingesetzt werden, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

[iii] Außerdem wurde in Ref. [48] eine neue Röntgenkristallstrukturanalyse des $[\text{Rh}(\text{DPPE})]_2(\text{BF}_4)_2$ angefertigt, da die von Halpern publizierte Struktur^[42] nicht in der Cambridge Datenbank hinterlegt war.

[iv] In aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol können sich inaktive Aromatenkomplexe bilden, die deshalb nicht zu den in dieser Arbeit als Solvenskomplexe bezeichneten Spezies gehören.^[49]

[v] In diesem Sinne bezeichnete Halpern das DPPE-Dimer auch als lösungsmittelfreie Form des Solvenskomplexes.^[42]

sowie Brown.^[52] Dabei waren Halpern und Mitarbeiter die ersten, die durch die konsequente Anwendung von Solvenskomplexen $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]^+$ Anion Hydrieraktivitäten durch Geschwindigkeitskonstanten quantifizieren konnten.

In Ref. [42b] wurde neben dem DPPE-Dimer auch die Bildung des Rh-Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(\text{DPPE})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]^+$ durch Zugabe basischer Additive wie NEt_3 oder KOMe zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{MeOH})_2]^+$ beschrieben.

Eine ähnliche Struktur mit BINAP als Ligand $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]^+$ wurde von Saito *et al.* veröffentlicht. Die Bildung wurde zunächst durch Spuren von Wasser im System verursacht, Kristalle später durch den Zusatz von wässrigem Ammoniak erhalten.^[53] Durch Versuche in Aceton- d_6 wurde Deuterium teilweise in die μ -Brücke eingebaut. Im IR-Spektrum wurde sowohl die Bande für OD (2650 cm^{-1}) als auch für OH (3590 cm^{-1}) gefunden. Interessanterweise wurde beobachtet, dass ein nachträglicher Austausch einer μ -verbrückenden OH-Gruppe des einmal gebildeten Dreikernkomplexes gegen OD aus D_2O nicht mehr möglich war, selbst in Anwesenheit starker Säuren und Basen wie DCl oder NaOD. Außerdem erklären die Autoren, dass es offensichtlich aus denselben Gründen keinen Dreikernkomplex des BINAP mit μ -methoxyverbrückenden Anionen gibt.

Entsprechend der Methode nach Halpern und Mitarbeitern wurden weitere Dreikernkomplexe des Typs $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-OMe})_{2-x}(\mu_3\text{-OH})_x]^+$ ($x = 0, 1, 2$) dargestellt.^[i] Abbildung 3 zeigt ausgewählte Beispiele. Es wurde untersucht, ob sich die isolierten Dreikernkomplexe als alternative Präkatalysatoren für die asymmetrische Hydrierung einsetzen lassen.

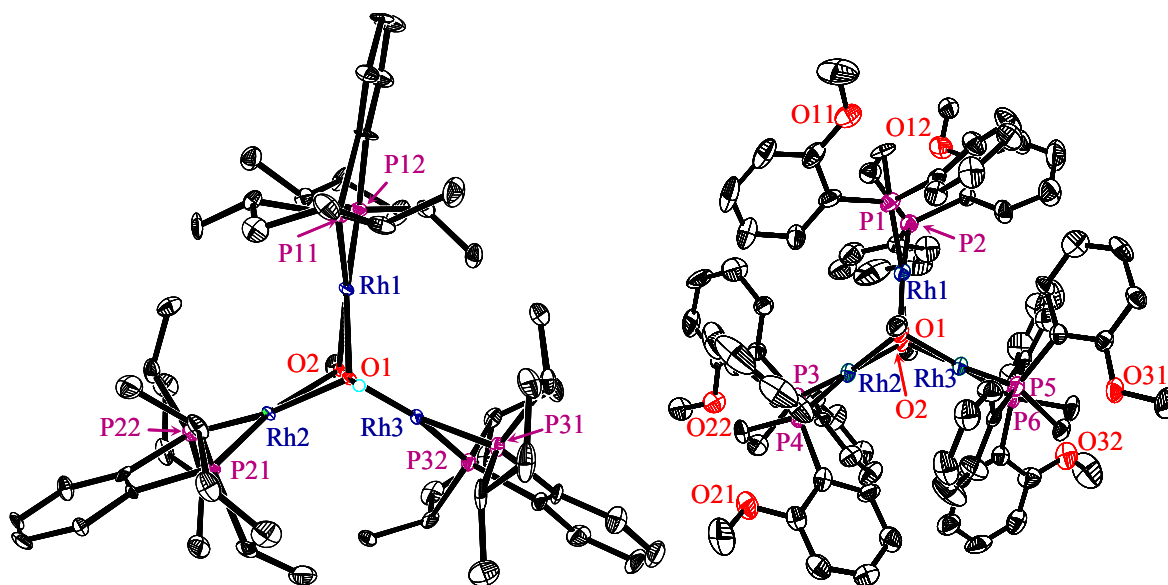


Abbildung 3: Röntgenkristallstrukturen der Kationen im $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OMe})]\text{BF}_4$ (links) sowie im $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ (rechts); ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome (abgesehen vom H der OH-Brücke) nicht abgebildet.

Versuche mit den Trimeren selbst zeigten allerdings, dass diese praktisch nicht hydrieraktiv sind. Die Auswertung der Wasserstoffaufnahmekurven ergab, dass z.B. der Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ bei der Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminosäuremethylester am Ende der Hydrierung eines 100-fachen Überschusses an prochiralem Olefin

[i] In Ref. [48] wurden folgende Dreikernkomplexe durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert: $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-OMe})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}_3(\text{DPPE})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}_3(\text{DPPP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, sowie der Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2((R,R)\text{-DIOP})_2(\mu_2\text{-OMe})_2]$.

nur zu etwa 10% in eine hydrieraktive Spezies zerfallen war, was sich makroskopisch in einer sehr ausgeprägten Induktionperiode ausdrückte. Durch saure Additive (HBF_4) konnte die Hydrieraktivität der Dreikernkomplexe sehr stark erhöht,^[54] die maximal erreichbare Aktivität, die mit Einsatz der entsprechenden Solvenskomplexe erhalten wurde, bei einem Verhältnis von $\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:100$ jedoch nur zu etwa 65% erzielt werden.

1.3.2 Zielstellung

Die zentrale Rolle der vorliegenden Arbeit nehmen Solvenskomplexe und daraus generierbare Spezies ein. Zunächst sollte die Darstellung durch Hydrierung aus entsprechenden Diolefin-komplexen unter Normaldruck quantifiziert, d.h. Geschwindigkeitskonstanten in Fortführung vorhandener Ergebnisse^[55] bestimmt werden. Bisher gab es dazu praktisch nur Untersuchungen in MeOH, welche nun auf weitere Lösungsmittel wie andere Alkohole sowie Aceton, Tetrahydrofuran (THF), Propylencarbonat und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan (DCM) und Dichlorethan (DCE) ausgeweitet werden sollten.

In Abhängigkeit vom Lösungsmittel sollten die resultierenden Komplexe charakterisiert werden. Die in Ref. [48] begonnenen Arbeiten zum DIPAMP-Dimer sowie der Einfluss von Additiven auf Solvenskomplexe, die zu Rhodium-Mehrkernkomplexen führen, sollten fortgesetzt und vertieft werden.

Weiterhin sollte die direkte Anwendung der in verschiedenen Lösungsmitteln resultierenden Komplexe in anderen Reaktionen als der asymmetrischen Hydrierung getestet und systematisch untersucht werden.

2 Solvenskomplexe

2.1 Einleitung

Aus der asymmetrischen Hydrierung mit kationischen Rhodium-Komplexen ist bekannt, dass die Wahl des geeigneten Präkatalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Hydrierung haben kann.

Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung prochiraler Olefine mit Diolefin-Komplexen $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ oder Katalysatoren, die nach der *in situ*-Technik $([\text{Rh}_2(\text{Diolefin})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]/\text{PP-Ligand}$ bzw. $[\text{Rh}(\text{Diolefin})_2]\text{Anion}/\text{PP-Ligand}$) hergestellt wurden, können sich als makroskopisches Indiz für eine erniedrigte Aktivität in Abhängigkeit von Diolefin, chiralem Ligand und prochiralem Olefin (Michaeliskonstante und Konzentration) durch mehr oder weniger deutlich ausgeprägte, charakteristische Induktionsperioden auszeichnen: im Anfangsbereich der Hydrierung wird die Geschwindigkeit unerwarteterweise zunächst schneller.

Diese Induktionsperioden werden dadurch verursacht, dass die Hydrierung des mit dem Präkatalysator eingebrachten Diolefins, welches zur problemlosen Handhabung der Präkatalysatoren nützlich ist, parallel zur Hydrierung des prochiralen Olefins abläuft. Dieses Phänomen wurde beispielsweise bereits von Nagel und Mitarbeitern qualitativ beschrieben^[56] und in unserer Arbeitsgruppe später erstmalig umfassend quantifiziert.^[55,i]

Es konnte durch einfache Experimente wie die zeitliche Verfolgung des Diolefinumsatzes im Vergleich zum Umsatz an prochiralem Olefin, das Hydrieren des Präkatalysators vor der Substratzugabe sowie durch den Einsatz diolefinfreier Präkatalysatoren belegt werden.^[55] Eine sich über die Zeit ändernde Katalysatorkonzentration ist also für die eigentlich interessierende Hydrierung des prochiralen Olefins blockiert. Da die Diolefinhydrierung relativ langsam verläuft und zudem die Stabilität der Diolefin-Komplexe sehr groß ist,^[ii] steigt die Konzentration an aktivem Katalysator zunächst an, sodass die Hydrierung im Anfangsbereich schneller wird und Induktionsperioden resultieren. Diese erschweren Aktivitätsvergleiche verschiedener Katalysatoren sowie eine kinetische Auswertung der Wasserstoffaufnahmekurven erheblich.

Erst nach Ausschluss der störenden Induktionsperioden kann die „intrinsische Aktivität“ eines Katalysators genutzt werden, d.h. die maximal mögliche katalytische Aktivität für ein gegebenes Katalysator/Substrat/Lösungsmittel-System. Wie bereits in der Einleitung kurz dargelegt, verwendeten Halpern *et al.* erstmals Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ auch, um Aktivitäten in der asymmetrischen Hydrierung zu quantifizieren.^[51b] Diese Solvenskomplexe können durch Abhydrieren des Diolefins im entsprechenden Diolefin-Komplex generiert werden. In Abbildung 4 sind beispielhaft die Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von (*Z*)-*N*-Benzoylaminozimtsäuremethylester mit dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und dem Diolefin-Komplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ gegenübergestellt, jeweils unter Standardbedingungen, d.h. 0,01 mmol $[\text{Rh}]$; 1,0 mmol prochirales Olefin; 15,0 ml MeOH; 25,0°C; 1,0 bar Gesamtdruck.

Während die Enantioselektivitäten in beiden Fällen gleich sind (96% *ee*), unterscheiden sich die Aktivitäten deutlich. Die Hydrierung mit dem Solvenskomplex ist durch einen linearen Wasserstoffverbrauch gekennzeichnet. Diese Reaktion 0. Ordnung entspricht der maximal erreichbaren Aktivität (Michaelis-Menten-Kinetik im Sättigungsbereich^[51b,58]), wohingegen

[i] Es wurde aber auch gezeigt, dass der Einfluss von Induktionsperioden mit steigendem Substrat/Katalysator-Verhältnis (industrielle Anwendung) abnimmt.^[57]

[ii] Dies zeigt sich z.B. auch dadurch, dass die Zugabe eines 100-fachen Überschusses der ebenfalls chelatisierend koordinierenden Dehydroaminosäure (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester zu einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in CD_3OD nicht zur Bildung des Substratkomplexes führt, auch nicht in der Siedehitze des Lösungsmittels.

die Hydrierung mit dem Diolefin-Komplex durch eine ausgeprägte Induktionsperiode gekennzeichnet ist. Nach abgeschlossener Hydrierung eines willkürlich gewählten 100-fachen Überschusses an prochiralem Olefin sind noch ca. 66% COD gaschromatographisch nachweisbar.^[i] Weitere derartige Beispiele finden sich in Ref. [55b,59].

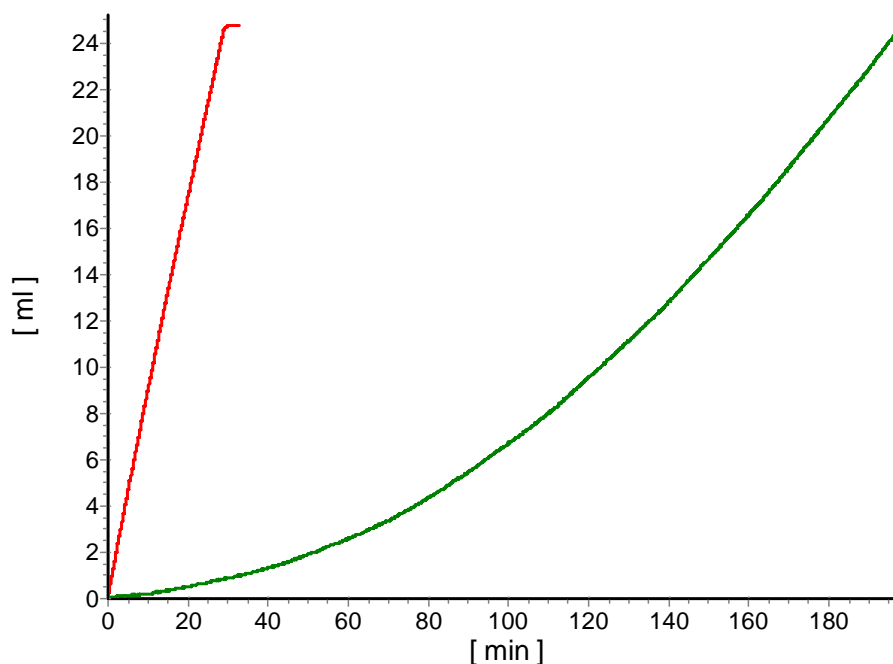


Abbildung 4: Vergleich der Wasserstoffaufnahmen für die Hydrierung von (Z)-N-Benzoylaminozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ (rot) und $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (grün). (Standardbedingungen: 0,01 mmol [Rh]; 1,0 mmol prochirales Olefin; 15,0 ml MeOH; 25,0°C; 1,0 bar Gesamtdruck.)

Ein praktisches Problem besteht allerdings in der Frage, wie lange Diolefin-Komplexe $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ unter Wasserstoff vorbehandelt werden müssen um einen vollständigen Umsatz zum Solvenskomplex zu erreichen und so Induktionsperioden auszuschließen. Bisher veröffentlichte Pseudogeschwindigkeitskonstanten zur Diolefinhydrierung – in Ref. [55b] findet sich eine tabellarische Zusammenstellung – zeigen, dass diese in Abhängigkeit vom Diolefin und vom Ligand (u.a. der Ringgröße) stark variieren können. Es ist deshalb nicht möglich, allgemeine Vorhersagen zur Vorhydrierzeit für einen Präkatalysator zu treffen.^[ii] Die Vorbehandlungszeit unter Wasserstoff zur kompletten Entfernung des Diolefins muss daher experimentell ermittelt werden.

Bisher wurden Pseudogeschwindigkeitskonstanten für Diolefinhydrierungen fast ausschließlich in MeOH als Standardlösungsmittel bestimmt. Daher sollten Vorhydrierzeiten von Katalysatorsystemen für weitere Lösungsmittel experimentell ermittelt werden. Außerdem

[i] An verschiedenen Beispielen konnte NMR-spektroskopisch gezeigt werden, dass unveränderter COD-Präkatalysator vorliegt.^[55b,d,g] In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen beträgt der Anstieg der Wasserstoffaufnahme-Kurve zum Ende der asymmetrischen Hydrierung etwa 70% der – konstanten – Hydriergeschwindigkeit mit dem Solvenskomplex.

[ii] Ein interessantes Ergebnis zum Einfluss der unterschiedlich schnellen Hydrierung des Diolefins in verschiedenen Präkatalysatoren ist von Reetz und Mitarbeitern berichtet worden. Ein 1:1 Gemisch von Rh-Komplexen mit diastereomeren Diphosphitliganden führt zu einem deutlich anderen ee-Wert als für die Mischung bei idealem Verhalten zu erwarten wäre. Der neben dem scheinbaren nichtlinearen Effekt auch resultierende substratumsatzabhängige, nicht konstante ee-Wert ließ sich aber auf jeweils unterschiedliche Störungen in der asymmetrischen Hydrierung durch das COD zurückführen.^[60]

sollte angeregt durch verschiedentlich beobachtete Anioneneffekte^[61] der Einfluss des Anions auf die Diolefinhydrierung zumindest orientierend untersucht werden.

Eine einheitliche schematische Einteilung von Lösungsmitteln ist wegen der großen physikalischen und chemischen Unterschiede der unzähligen organischen und anorganischen Lösungsmittel schwierig.^[62]

Lösungsmittel können z.B. nach ihrem Säure/Base-Verhalten, ihren physikalischen Eigenschaften (z.B. Siedepunkt, Dampfdruck, Dichte, Dipolmoment, Polarisierbarkeit) oder den Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel unterteilt werden.

Aus der Sicht eines Koordinationschemikers ist die Einteilung in koordinierende und schwach bzw. nicht koordinierende Lösungsmittel angemessen. Dabei gehören z.B. Alkohole, Aceton, THF, Nitromethan, Benzen oder Pyridin zu den koordinierenden (Lewis-basischen) Lösungsmitteln, d.h. sie besitzen freie Elektronenpaare, über die sie an eine Lewis-Säure koordinieren können, während z.B. Alkane, Diethylether, Propylencarbonat oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan zu den schwach bzw. nicht koordinierenden Lösungsmitteln zu rechnen sind.^[i] Letztere verfügen zwar formal über freie Elektronenpaare (z.B. am Cl-Atom), besitzen aber praktisch keine Donorfähigkeit. So wurden die Donorzahlen des als Referenz ausgewählten Dichlormethans sowie des Dichlorethans wegen der schlechten Donorfähigkeit willkürlich 0 gesetzt.^[63,64]

Dennoch gibt es durchaus Ausnahmen. Erst kürzlich beschrieben Weller und Mitarbeiter den Komplex $[\text{Rh}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]\text{BAr}^{\text{F}_4}$. Aus der Röntgenkristallstrukturanalyse ging hervor, dass 1,2-Dichlorethan über die beiden Cl-Atome an das Rh-Atom koordiniert ist.^[65]

Zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lösungsmitteln gehören jene, die sich als für die asymmetrische Hydrierung mit Rh-Komplexen geeignet herausgestellt haben.^[iii] Das sind neben MeOH weitere Alkohole (EtOH, ⁱPrOH, Trifluorethanol (TFE)^[67,iii]), Aceton, THF, DCM,^[iv] DCE und Propylencarbonat.^[v]

[i] Gutman führte in diesem Zusammenhang das Prinzip der Donor- und Akzeptorzahlen ein um einen Vergleich der relativen Donorstärke eines Lösungsmittels vornehmen zu können.^[63]

[ii] In früheren Jahren wurden zum Teil Lösungsmittelgemische wie z.B. Benzol/EtOH^[66] oder Toluol/EtOH eingesetzt. Durch die nachgewiesene inhibierende Wirkung aromatischer Lösungsmittel^[49] sind solche Lösungsmittelgemische jedoch nicht für eine optimale Aktivität geeignet.

[iii] In TFE gelang kürzlich die Hydrierung ungeschützter Enamine.^[68]

[iv] Dichlormethan ist wegen des sehr hohen Dampfdrucks aus apparativer Sicht als Lösungsmittel ungeeignet. Bei 25°C besteht mehr als die Hälfte der Gasphase über dem Lösungsmittel aus Lösungsmitteldampf.^[58] Als Alternative bietet sich 1,2-Dichlorethan an, das einen deutlich niedrigeren Dampfdruck besitzt.

[v] Mit Blick auf die Suche nach umweltfreundlichen, „grünen“ Lösungsmitteln wurde Propylencarbonat als ungiftige, biologisch abbaubare Alternative zu konventionellen organischen Lösungsmitteln einbezogen.^[69]

2.2 Synthese von Diolefinkomplexen

Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten der Diolefinhydrierung von Diolefinkomplexen wurden kommerziell nicht zugängliche bzw. in der Arbeitsgruppe nicht vorhandene Diolefinkomplexe zunächst entsprechend bekannter Synthesevorschriften dargestellt.^[70]

Von den dargestellten Komplexen $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ sowie $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{OTf}$ und $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ konnten Einkristalle erhalten werden, die erstmals mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. In Abbildung 5 sind exemplarisch zwei Röntgenkristallstrukturen dargestellt.^[i]

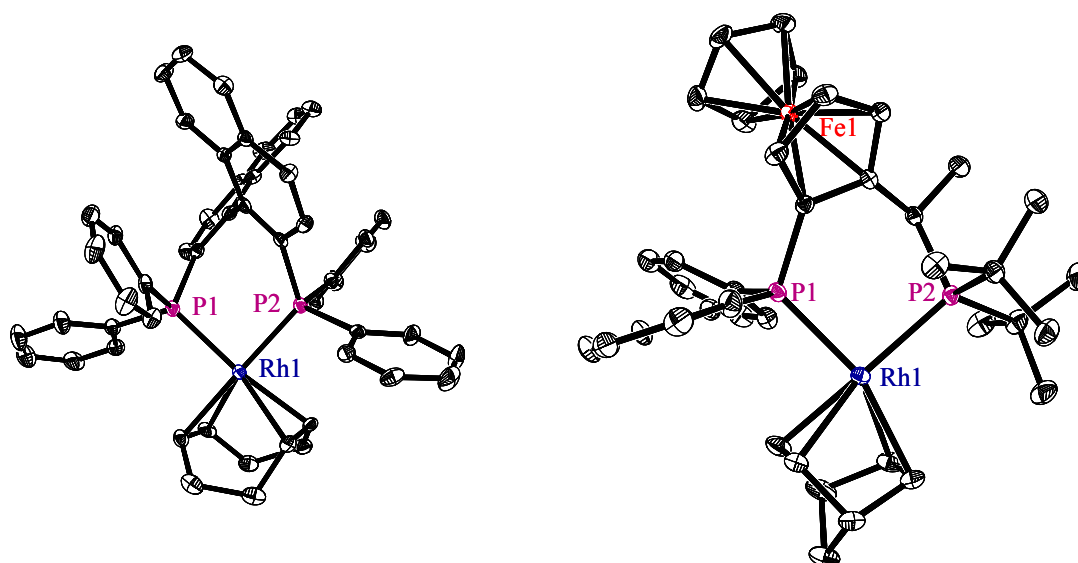


Abbildung 5: Röntgenkristallstrukturen der Kationen im $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (links) sowie im $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (rechts);^[ii] ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[iii] Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der BINAP-Diolefinkomplexe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ ergibt sich: Rh-P 2,292-2,391(1); P-Rh-P 93,5(1); Rh-M^[iv] 2,054-2,115(1).

In den Komplexen $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ wird für das Rhodium wie üblich keine idealerweise zu erwartende quadratisch planare Koordinationsgeometrie gefunden (analog zu $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{ClO}_4$ ^[71]). Stattdessen sind die Ebenen P-Rh-P sowie M-Rh-M^[iv] gegeneinander geneigt, sprich der Komplex ist tetraedrisch verzerrt (Tabelle 2, letzte Spalte).^[v] Für $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{OTf}$ wird nur eine sehr geringe tetraedrische Verzerrung beobachtet. Die Bisswinkel P-Rh-P^[73] sowie die Abstände Rh-P und Rh-M der vier Komplexe sind vergleichbar mit denen des be-

[i] Die Chiralität wird im Folgenden nur noch an den Stellen angegeben, an denen sie relevant ist.

[ii] Im Kristall eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle werden nicht betrachtet. In keinem Fall wird eine Wechselwirkung der eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle mit den Komplexmolekülen beobachtet.

[iii] Die Röntgenkristallstrukturen der übrigen drei Komplexe finden sich im Anhang, Abbildung A1 bzw. Abbildung A2.

[iv] M steht für den jeweiligen Mittelpunkt der Doppelbindungen (Centroiden) des Diolefins.

[v] Beträgt der Winkel zwischen diesen Ebenen 90° , liegt ein Tetraeder vor.^[72]

kannten Diolefinkomplexes des BINAP,^[71] Tabelle 2, wobei die Abstände Rh-M in den NBD-Komplexen immer etwas kürzer sind als in den entsprechenden COD-Komplexen.

Für die weniger aktiven COD-Komplexe wurde bislang immer eine ausgeprägtere tetraedrische Störung von der eigentlich zu erwartenden quadratisch planaren Anordnung beobachtet als für die entsprechenden, schneller hydrierbaren NBD-Komplexe.^[55a,72] Dies wird für die isolierten Kristalle der BINAP-Diolefinkomplexe allerdings nur für OTf⁻ als Anion gefunden; die BF₄⁻-Komplexe weisen erstmals eine entgegengesetzte Tendenz auf.^[72] Die Ursachen für dieses ungewöhnliche Verhalten bleiben jedoch unklar.

Tabelle 2: Ausgewählte Abstände und Winkel in den [Rh(BINAP)(Diolefin)]Anion-Komplexen (M = Mittelpunkte der Doppelbindungen).

Komplex	Rh-P [Å]	Rh-M [Å]	P-Rh-P [°]	M-Rh-M [°]	Tetraedr. Verz. [°]
[Rh((S)-BINAP)(COD)]BF ₄	2,318- 2,335(2)	2,123- 2,145(4)	89,6(1)	83,3(1)	7,5
[Rh((S)-BINAP)(NBD)]BF ₄	2,308- 2,311(2)	2,073- 2,084(6)	91,7(1)	68,1(1)	13,2
[Rh((R)-BINAP)(COD)]OTf	2,304- 2,329(3)	2,13- 2,13(1)	88,7(1)	84,2(1)	16,8
[Rh((R)-BINAP)(NBD)]OTf	2,319- 2,325(2)	2,084- 2,107(4)	91,6(1)	66,5(1)	0,3
[Rh((R)-BINAP)(NBD)]ClO ₄ ^[71]	2,305- 2,321(1)	2,096- 2,113(5)	91,8(1)	68,9(1)	14,9

Aus den Röntgenkristallstrukturanalysen geht hervor, dass jeweils einer der Phenylringe nahezu parallel zu den Naphthylringen angeordnet ist. Diese Anordnung wird allgemein als π - π -Stacking^[74] beschrieben, siehe Abbildung 5 (links) sowie Abbildung A1 und Abbildung A2. Der Energiegewinn dieser schwachen Wechselwirkung wird mit 1,5-3 kcal/mol angegeben. Dies und der Fakt, dass alle vier Kohlenstoffatome im 7-gliedrigen Chelatring in sp^2 -Hybridisierung vorliegen, führt zu einem ungewöhnlich starren Rückgrat für diese Komplexe und ist daher eine mögliche Erklärung für die herausragende Stellung des BINAP innerhalb der Klasse der 7-Ringchelatlagerer, die i.d.R. durch ein flexibles Ligandenrückgrat charakterisiert sind.

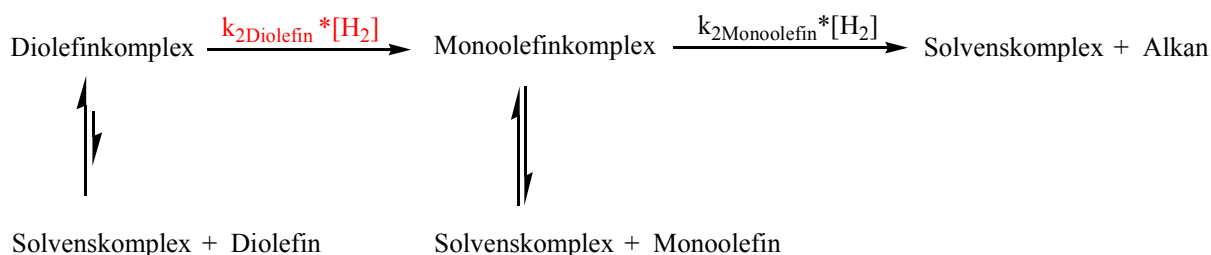
Die im Kristall gefundenen Abstände und Winkel des [Rh((R,S)-PPF-P^tBu₂)(NBD)]BF₄ sind unauffällig und entsprechen in etwa denen ähnlicher NBD-Komplexe mit Liganden aus derselben Ligandfamilie (JOSIPHOS).^[75] Die tetraedrische Verzerrung, d.h. die Abweichung von der erwarteten idealen quadratisch planaren Struktur, beträgt 14,6°.

2.3 Quantifizierung von Diolefinhydrierungen

2.3.1 Modellierung der Wasserstoffaufnahme

Formal erfolgt die stöchiometrische Diolefinhydrierung unter isobaren Bedingungen analog der in Schema 3 gezeigten Reaktionssequenz. Die stöchiometrische Hydrierung der Diolefinkomplexe bis zum Solvenskomplex entspricht also prinzipiell einer Folgereaktion. Der

Monoolefinkomplex, der als Intermediat eigentlich zu erwarten ist, lässt sich in den ^{31}P -NMR Spektren nicht belegen. Nach teilweiser Hydrierung des Diolefins ist neben noch vorhandenem Diolefin komplex nur der Solvenskomplex zu beobachten (siehe auch zwei Beispiele in Abbildung 13).^[i] Die Konzentration eines intermediären Monoolefinkomplexes kann also nur sehr klein sein. Zudem kann aufgrund der hohen Stabilität des Diolefinkomplexes das entsprechende Gleichgewicht zum freien Diolefin und Solvenskomplex i.d.R. vernachlässigt werden.^[ii]



Schema 3: Reaktionssequenz für die Hydrierung eines Diolefinkomplexes des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]^-$ Anion zum entsprechenden Solvenskomplex und Alkan.

Diese Befunde führen dazu, dass sich die stöchiometrische Diolefinhydrierung bis zum gesättigten Alkan unter isobaren Hydrierbedingungen praktisch auf eine Pseudoreaktion 1. Ordnung reduzieren lässt,^[iii] die durch die gesuchte Pseudogeschwindigkeitskonstante $k'_{2\text{Diolefin}}$ ^[iv] quantifiziert werden kann.

Die Bestimmung der Pseudogeschwindigkeitskonstanten kann zum einen direkt durch die stöchiometrische Hydrierung des im Präkatalysator enthaltenen Diolefins erfolgen, welche über den Wasserstoffverbrauch,^[v] über ^{31}P -NMR-^[55c] oder über UV/Vis-Spektroskopie^[55a] verfolgt werden kann.

Zum anderen kann eine katalytische Hydrierung eines Diolefinüberschusses mit dem Präkatalysator, der dasselbe Diolefin enthält, durchgeführt werden, wobei der Wasserstoffverbrauch gemessen wird. Makroskopisch sind Wasserstoffaufnahmekurven von katalytischen Diolefinhydrierungen durch zwei Teilkurven gekennzeichnet, die meist durch einen deutlichen Übergangsbereich („Knickpunkt“) unterscheidbar sind, d.h. selektiv wird zunächst die erste und erst anschließend die zweite Doppelbindung hydriert. Unter isobaren Bedingungen ist für die Hydrierung der ersten Doppelbindung eines Diolefins in hohem Überschuss durch die große Stabilität der Diolefinkomplexe und durch den Chelateffekt Sättigungskinetik für die zugrunde liegende Michaelis-Menten-Kinetik zu erwarten. Dies konnte experimentell mehrfach bestätigt werden.^[55] Aus dem Anstieg der linearen Wasserstoffaufnahme für die Hydrierung der ersten Doppelbindung wird daher nach Division durch die eingesetzte Katalysatorkonzentration die gesuchte Pseudogeschwindigkeitskonstante $k'_{2\text{Diolefin}}$ erhalten.

Die Gültigkeit der Michaelis-Menten-Kinetik im Sättigungsbereich wurde bislang durch UV/Vis-spektroskopische Messungen sowie durch die Variation der Diolefinkonzentration

[i] Auch in Ref. [55c] wird im ^{31}P -NMR-Spektrum kein intermediär auftretender Monoolefinkomplex beobachtet.

[ii] Ausnahmen sind in Ref. [55f] geschildert.

[iii] Eine Folgereaktion geht in eine Reaktion 1. Ordnung über, wenn z.B. $k_{2\text{Monoolefin}} \gg k_{2\text{Diolefin}}$ (siehe das Beispiel für Me-DuPHOS in Abbildung 11) und/oder wenn das Gleichgewicht zwischen Monoolefinkomplex und Solvenskomplex weit auf Seiten des Solvenskomplexes liegt.

[iv] Durch die isobaren Bedingungen enthalten die ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten noch die Wasserstoffkonzentration in Lösung, die dem Gesamtdruck über der Lösung (Normaldruck) unter Berücksichtigung des Lösungsmitteldampfdrucks proportional ist: $k'_{2\text{diolefin}} = k_{2\text{diolefin}} \cdot [\text{H}_2]$.^[58]

[v] Um einen auswertbaren Gasverbrauch messen zu können, werden allerdings relativ große Mengen an z.T. teurem Diolefinkomplex gebraucht. Konkrete Beispiele finden sich in Ref. [55f].

bestätigt.^[55f] Die UV/Vis-Untersuchungen demonstrierten, dass die Konzentration des Diolefinkomplexes praktisch bis zur vollständigen Abhydrierung der ersten Doppelbindung des Diolefins konstant ist. Dies wurde durch die gleichzeitige Verfolgung der Extinktion am Maximum eines Diolefinkomplexes und des entsprechenden Wasserstoffverbrauchs gezeigt.^[58] Zur Variation der Diolefinkonzentration wurden katalytische Diolefinhydrierungen bis zu einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von etwa 900^[i] durchgeführt, wobei der Anstieg der Wasserstoffaufnahmekurve konstant und unabhängig von der eingesetzten Substratmenge war.

Mit der Einführung einer Apparatur zur Messung von unendlichen Wasserstoffverbräuchen im Arbeitskreis^[76] kann die Gültigkeit der Michaelis-Menten-Kinetik für einen weit größeren Diolefinüberschuss als in Ref. [55f] belegt werden. Die entsprechenden Messungen wurden am System $[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{COD})]\text{BF}_4$ ^[iii] durchgeführt. Wie Abbildung 6 zeigt, ist der Anstieg der Wasserstoffaufnahmekurve für die Hydrierung der ersten Doppelbindung im Diolefin unabhängig von der Diolefinkonzentration. Es wurden Wasserstoffverbräuche von bis zu 1200 ml (etwa 24 mmol) registriert, was die bisherigen Modellvorstellungen weiter stützt.

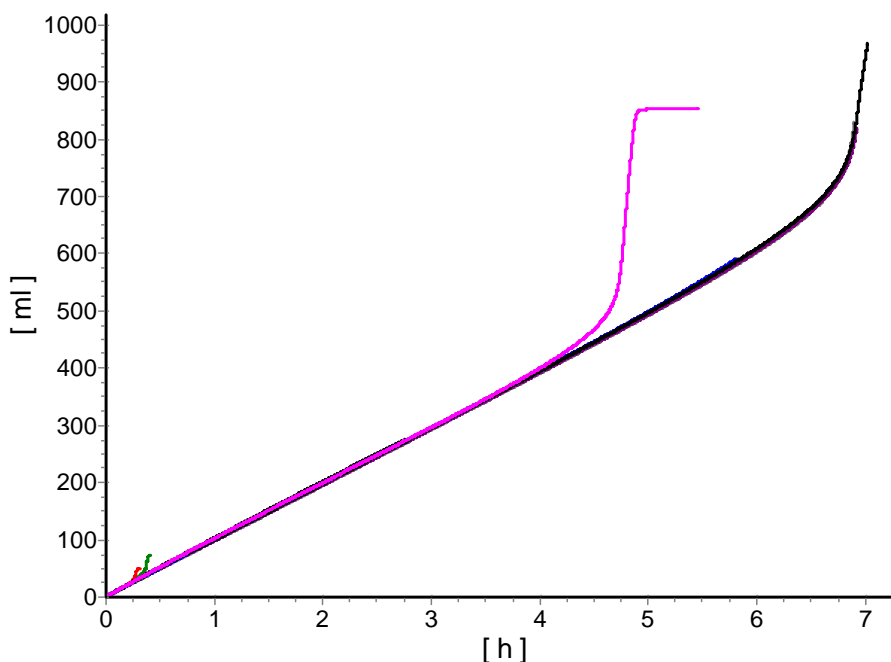


Abbildung 6: Wasserstoffaufnahmekurven für die katalytische Hydrierung von COD mit $[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{COD})]\text{BF}_4$ mit verschiedenen Mengen COD: 1 mmol (rot), 1,5 mmol (grün), 17,3 mmol (pink), 24,4 mmol (schwarz, grau, lila, blau);^[iii] sonst Standardbedingungen.^[iv]

[i] Dies entspricht 9 mmol Substrat unter Standardbedingungen; die Gesamtkurve bestand dabei aus mehreren Teilkurven, die nachträglich zusammengesetzt wurden, weil die Apparatur nur die Registrierung von maximal 100 ml zuließ.

[ii] Der Ligand DCPB wurde ausgewählt, weil er zum einen achiral und daher kostengünstig ist, zum anderen, weil sich im Ligandenrückgrat keine Phenylgruppen befinden und daher prinzipiell keine Dimerisierung des Solvenskomplexes eintreten kann, siehe auch Kapitel 3.

[iii] Die Ergebnisse sind sehr gut reproduzierbar.

[iv] Die Hydrierungen mit 24,4 mmol COD wurden bis zur vollständigen Umsetzung des COD registriert. Für die Darstellung wurden diese Kurven jedoch nicht bis zum Ende abgebildet, um zu gewährleisten, dass die Kurven mit der geringen Wasserstoffaufnahme noch zu erkennen sind.

Außerdem sollten die ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten im Sättigungsbereich der Michaelis-Menten-Kinetik unabhängig von der Lösungsmittelmenge sein, Abbildung 7, was bislang noch nie untersucht wurde.

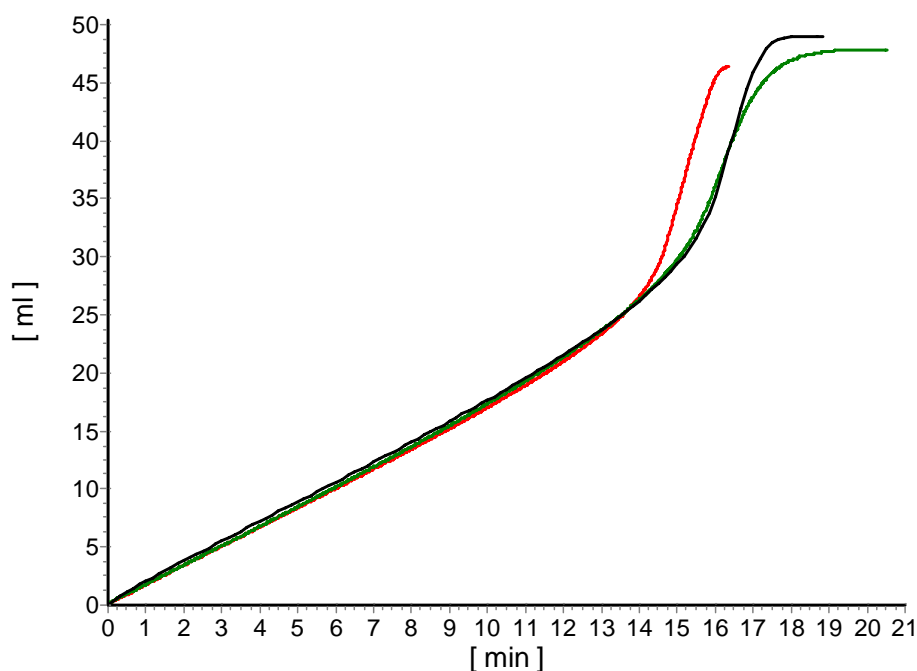


Abbildung 7: Wasserstoffaufnahmekurven für die katalytische Hydrierung von COD mit $[\text{Rh}(\text{DCPB})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in verschiedenen Mengen MeOH: 5 ml (rot), 15 ml (schwarz), 40 ml (grün); sonst Standardbedingungen.

Die Wasserstoffaufnahmekurven zeigen deutlich, dass die ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten wie zu erwarten unabhängig von der Lösungsmittelmenge sind. Für die drei untersuchten Lösungsmittelmengen im Bereich von 5 bis 40 ml ergibt sich im Rahmen der Reproduzierbarkeit jeweils der gleiche Anstieg ($1,7 \text{ ml/min}$, bzw. unter Berücksichtigung der Katalysatorkonzentration ergibt sich $k'_{2\text{COD}}$ zu $6,9 \text{ min}^{-1}$) für die Hydrierung der ersten Doppelbindung im COD. Lösungsmittelmengen von weniger als 5 ml sind wenig sinnvoll, da kleine Mengen des Katalysators an der Glaswand des Hydriergefäßes hängen bleiben können und dadurch die effektive Konzentration des Katalysators in Lösung herabgesetzt wird. Auch die bisher nicht betrachtete Variation der Lösungsmittelmenge bestätigt also die Modellvorstellungen.

Eine nicht zu vernachlässigende Problematik stellt die Beobachtung dar, dass in einigen Fällen die Hydrierung der ersten Doppelbindung keinen vollständig linearen Verlauf in der Wasserstoffaufnahme zeigt. Abbildung 8 zeigt ein typisches Beispiel: die Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in Propylencarbonat. Es lassen sich zwar unter Standardbedingungen reproduzierbare Pseudogeschwindigkeitskonstanten aus den etwa linearen Wasserstoffaufnahmen ermitteln ($5,41 \text{ min}^{-1}$), diese beschreiben aber nur ca. 50-70% des erwarteten Wasserstoffverbrauchs für die vollständige Hydrierung der ersten Doppelbindung. Bei höheren Umsätzen weichen die Kurven systematisch nach oben ab, es wird ein etwas größerer Wasserstoffverbrauch registriert als eigentlich zu erwarten wäre. Deutlich sichtbar wird das Problem, wenn man die Geschwindigkeit betrachtet, d.h. die numerisch differenzierte Hydrierkurve als Funktion der Zeit, Abbildung 9. Sie ist über den Verlauf der Hydrierung der ersten Doppelbindung nur bis etwa 5-6 min parallel zur x-Achse.

Ursache für diese Abweichungen könnte sein, dass die Stabilität des Diolefinkomplexes nicht, wie im Modell angenommen, sehr viel größer ist als die Stabilität des Monoolefinkomplexes.

Hat sich durch steigenden Umsatz genügend Monoolefin akkumuliert, so wird es parallel und schneller, vgl. Abbildung 11, zum verbliebenen Diolefin hydriert, was die Nichtlinearität, d.h. den „zusätzlichen“ Wasserstoffverbrauch, erklärt.

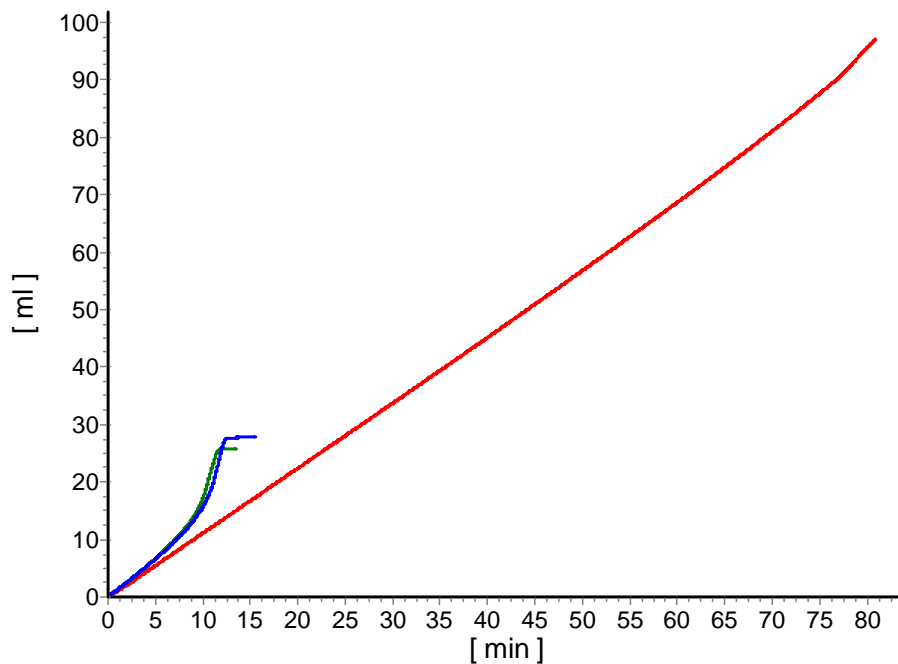


Abbildung 8: Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von NBD mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in Propylencarbonat; blau, grün = 1,0 mmol NBD; rot = 4,9 mmol NBD; sonst Standardbedingungen.^[i]

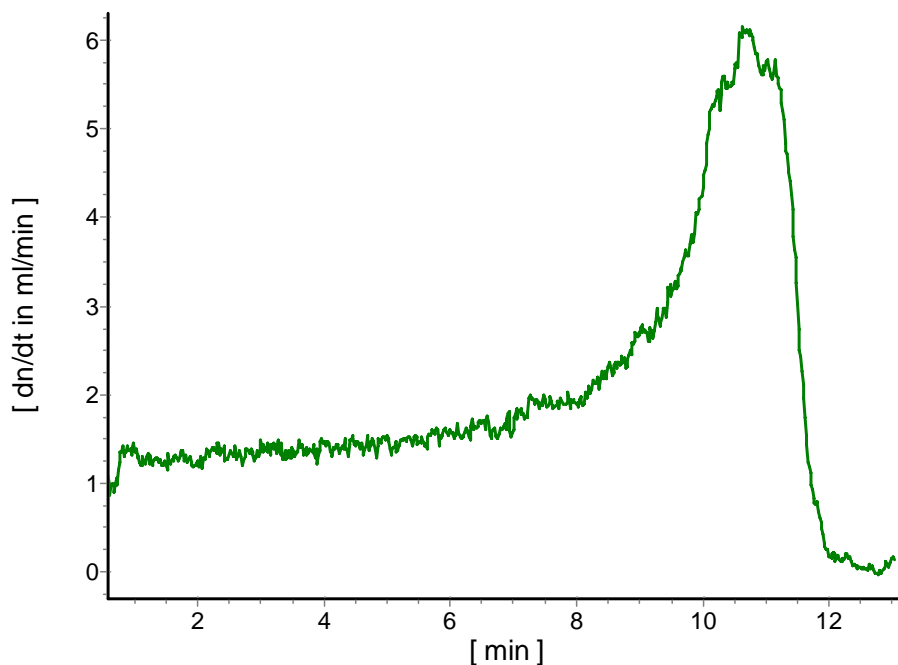


Abbildung 9: Differenzierte Wasserstoffaufnahmekurve als Geschwindigkeit für die Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in Propylencarbonat (vgl. grüne Kurve in Abbildung 8); Standardbedingungen.

[i] Durch den hohen Siedepunkt des Propylencarbonats wird durch Sekurieren offenbar ein Teil des zu hydrierenden NBD entfernt, was den geringeren Wasserstoffverbrauch erklärt.

Tatsächlich zeigt die gaschromatographische Untersuchung der Reaktionslösung einer im bereits nichtlinearen Teil abgebrochenen NBD-Hydrierung mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in Propylencarbonat, dass neben NBD und Norbornen bereits ein erheblicher Anteil an Norbornan ($> 10\%$) detektierbar ist. Dieser Problematik und der daraus resultierenden Bestimmung zu großer Pseudogeschwindigkeitskonstanten kann durch die Wahl eines größeren Diolefinüberschusses entgegengewirkt werden, Abbildung 8, rote Kurve. Die Hydrierkurve ist nun über einen wesentlich längeren Bereich linear; es lässt sich die gesuchte Pseudogeschwindigkeitskonstante reproduzierbar bestimmen: im Beispiel zu $4,79 \text{ min}^{-1}$.

2.3.2 Bestimmung und Diskussion neuer Pseudogeschwindigkeitskonstanten

Während die Untersuchung von stöchiometrischen Hydrierungen mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie besonders für sehr langsame Diolefinhydrierungen geeignet ist, hat sich für die routinemäßige Ermittlung der Pseudogeschwindigkeitskonstanten der Diolefinhydrierung die Bestimmung aus katalytischen Hydrierungen der entsprechenden Diolefine mit den korrespondierenden Diolefin-Komplexen am besten bewährt.

Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen beispielhaft Wasserstoffaufnahmekurven für die katalytische Hydrierung von NBD bzw. COD für jeweils ein Verhältnis Rh:Diolefin von 1:100 für verschiedene Rhodium/Ligand/Lösungsmittel-Systeme unter Standardbedingungen.

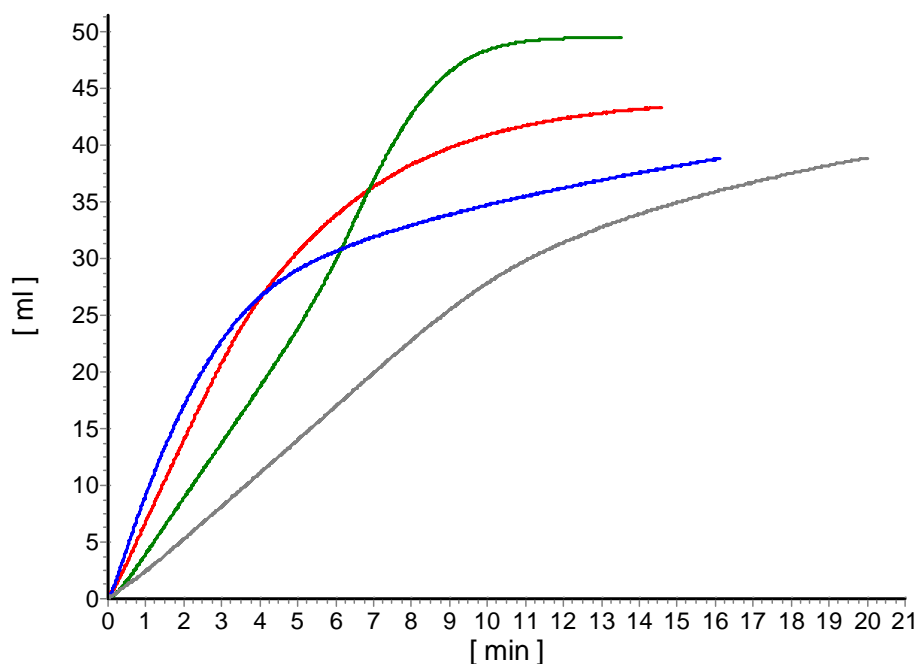


Abbildung 10: Wasserstoffaufnahmekurven für die katalytische Hydrierung von NBD mit den Komplexen: $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in MeOH (rot) $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in MeOH (blau), $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in THF (grün), $[\text{Rh}(\text{Catasium})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in Propylencarbonat (grau); sonst Standardbedingungen.

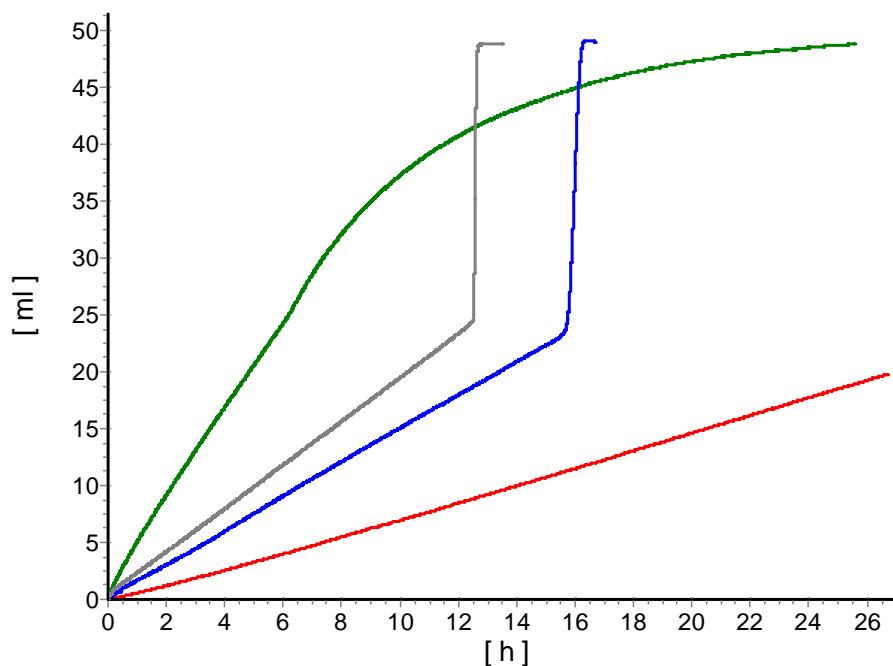


Abbildung 11: Wasserstoffaufnahmekurven für die katalytische Hydrierung von COD mit den Komplexen: $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in THF (grün), $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ in DCE (grau), $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in MeOH (blau), $[\text{Rh}(\text{Catasium})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in MeOH (rot); sonst Standardbedingungen.

Aus Abbildung 10 bzw. Abbildung 11 wird ersichtlich, dass die NBD-Hydrierungen generell deutlich schneller ablaufen als die COD-Hydrierungen. Während die Hydrierung eines willkürlich gewählten 100-fachen Überschusses an COD mit verschiedenen Rhodium/Ligand/Lösungsmittel-Systemen im Bereich von mehreren Stunden liegt, wird bei gleichem Substrat/Katalysator-Verhältnis das NBD mit entsprechenden Komplexen innerhalb weniger Minuten vollständig hydriert, eine Beobachtung, die bislang in MeOH eigentlich immer gemacht wurde^[55b] und offensichtlich auch für andere Lösungsmittel zutrifft.

Sowohl die NBD- als auch die COD-Hydrierungen verlaufen ebenfalls in Analogie zu bisherigen Befunden sehr selektiv, d.h. zunächst wird nur die erste Doppelbindung zum Monoolefin hydriert. In fast allen Fällen sind deutliche Übergangsbereiche in den Hydrierkurven bei halbem Gesamtwasserstoffverbrauch zu beobachten.^[i]

Die Hydrierung der zweiten Doppelbindung kann schneller (z.B. $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in MeOH, Abbildung 11, blaue Kurve), langsamer (z.B. $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in THF, Abbildung 11, grüne Kurve) oder mit ähnlicher Geschwindigkeit (z.B. $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in THF, Abbildung 10, grüne Kurve) im Vergleich zur ersten Doppelbindung ablaufen.

Im ersten Fall erfolgt durch die wesentlich höhere Stabilitätskonstante des Diolefin-Komplexes (Chelateffekt) die Hydrierung des Monoolefins erst, wenn praktisch kein Diolefin mehr in Lösung ist. Die intrinsisch höhere Aktivität des Monoolefin-Komplexes wird also durch die thermodynamisch wesentlich größere Stabilität des Diolefin-Komplexes „blockiert“.

In Tabelle 3 sind Pseudogeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Liganden in unterschiedlichen Lösungsmitteln zusammengefasst.

[i] Im Falle des $[\text{Rh}(\text{Me-DUPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ sowie des $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ ist die Hydrierung der ersten Doppelbindung in MeOH nur bis zu einem Umsatz von ca. 70% bzw. 40% linear. Die Ursachen dafür sind unklar, könnten aber darin liegen, dass das Monoolefin bereits parallel zum Diolefin hydriert wird, vgl. Abbildung 8.

Tabelle 3: Pseudogeschwindigkeitskonstanten $k'_{2\text{diolefin}}$ (min^{-1}) aus katalytischen Diolefinhydrierungen mit $[\text{Rh}(\text{Ligand})(\text{Diolefin})]\text{BF}_4$ für verschiedene Liganden und Lösungsmittel.^[i]

Ligand	Diolefin	Lösungsmittel					
		MeOH	$k_{2\text{NBD}}/k_{2\text{COD}}$	THF	$k_{2\text{NBD}}/k_{2\text{COD}}$	PC	$k_{2\text{NBD}}/k_{2\text{COD}}$
Me-DuPHOS	NBD	$3,5 \cdot 10^1$	306	$3,9 \cdot 10^1$	243	$1,8 \cdot 10^1$	129
	COD	$1,2 \cdot 10^{-1}$		$1,6 \cdot 10^{-1}$		$1,4 \cdot 10^{-1}$	
Et-DuPHOS	NBD	$5,2 \cdot 10^1$	2007	-	-	-	-
	COD	$2,6 \cdot 10^{-2}$ ^[ii]		-		-	
Catasium	NBD	$2,5 \cdot 10^1$	498	$1,2 \cdot 10^1$	79	9,4	111
	COD	$5,0 \cdot 10^{-2}$		$1,5 \cdot 10^{-1}$ ^[iii]		$8,5 \cdot 10^{-2}$	
PPF-P ^t Bu ₂	NBD	$7,9 \cdot 10^1$	-	$7,4 \cdot 10^1$	-	-	-
DPPF	NBD	1,3	10	1,4	7,6		-
	COD	$1,2 \cdot 10^{-1}$		$1,8 \cdot 10^{-1}$			
BINAP	NBD	$2,7 \cdot 10^1$	116	$2,0 \cdot 10^{-1}$	73	$1,7 \cdot 10^1$	119
	COD	$2,3 \cdot 10^{-1}$		$2,8 \cdot 10^{-1}$		$1,4 \cdot 10^{-1}$	
DCPB	COD	6,9 ^[iv]	-	-	-	-	-

Für ein gegebenes System Präkatalysator/Lösungsmittel sind die Pseudogeschwindigkeitskonstanten für die COD-Hydrierung – wie oben bereits makroskopisch beobachtet – um mehrere Größenordnungen kleiner als die der entsprechenden NBD-Hydrierung. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten liegen für die untersuchten 5-Ringsysteme zwischen 100 und 2000. Der Unterschied in den Pseudogeschwindigkeitskonstanten beträgt also bis zu drei Zehnerpotenzen. Dies entspricht den bisher lediglich in MeOH bestimmten Werten.^[55b] Für DPPF sowie das untersuchte 7-Ringsystem BINAP ist das Verhältnis der Pseudogeschwindigkeitskonstanten mit etwa 10 sowie bis etwa 120 deutlich kleiner. Bisher veröffentlichte Werte für $k_{2\text{NBD}}/k_{2\text{COD}}$ von 6- und 7-Ringchelatlignern liegen i.d.R. im Bereich bis etwa 70, ausgenommen Cyc-JAPHOS mit 630.^[55b]

Wie Tabelle 3 zeigt, unterscheiden sich die Pseudogeschwindigkeitskonstanten für ein Ligand/Diolefin-System in den verschiedenen untersuchten Lösungsmitteln maximal um einen Faktor von etwa 2 bis 3. Die Aktivität der Diolefinhydrierung ist also offensichtlich wenig abhängig von der Lösungsmittelpolarität und ob es sich um ein stark koordinierendes oder schwach koordinierendes Lösungsmittel handelt.

Für die Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ in DCE, Abbildung 11 (graue Kurve), ergibt sich eine Pseudogeschwindigkeitskonstante von $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. In diesem unpolaren Lö-

[i] Jede Geschwindigkeitskonstante ist das Ergebnis mindestens dreier Messungen, die Standardabweichung für verschiedenen Präkatalysator-, Lösungsmittel- sowie Diolefinchargen beträgt etwa $\pm 5-8 \%$.

[ii] Diese Pseudogeschwindigkeitskonstante wurde bereits in Ref. [55c] zu ca. $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ bestimmt. Auf Probleme bei der Ermittlung wurde jedoch bereits dort hingewiesen. Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Wert von $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ aus der katalytischen Hydrierung weicht davon relativ stark ab, stimmt allerdings sehr gut mit der aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstante von $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ überein.^[55a]

[iii] Dieser Wert ist abgeschätzt, da die Wasserstoffaufnahmekurven relativ schlecht reproduzierbar waren.

[iv] In Ref. [55d] wurde der entsprechende Wert zu $7,2 \text{ min}^{-1}$ ermittelt.

sungsmittel resultiert nach der Hydrierung des Diolefins jedoch kein Solvenskomplex; trotzdem zeigt die Wasserstoffaufnahme Kurve ein praktisch analoges Verhalten zu den übrigen Diolefinhydrierungen. Die entstandenen Komplexe sind in Kapitel 3.3 charakterisiert.

Besonders auffällig ist der sehr große Unterschied der Pseudogeschwindigkeitskonstanten der beiden untersuchten DuPHOS-Systeme in MeOH. Während das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2\text{NBD}}/k_{2\text{COD}}$ für Me-DuPHOS nur etwa 300 beträgt, ist es im Falle des Et-DuPHOS etwa 2000. Woraus dieser doch relativ große Effekt bei einer offenbar nur kleinen Strukturveränderung resultiert, bleibt allerdings offen. Die Ursache liegt jedoch vermutlich in der jeweiligen COD-Hydrierung, denn die Pseudogeschwindigkeitskonstanten $k'_{2\text{NBD}}$ unterscheiden sich nur um einen Faktor von etwa 1,5.

Orientierend sollte auch untersucht werden, ob verschiedene Anionen einen Effekt auf die Diolefinhydrierung haben. Neben den bisher ausschließlich untersuchten Tetrafluoroborat-Komplexen wurden deshalb auch Triflat-Komplexe in die Betrachtungen einbezogen.^[i] In Tabelle 4 sind die erhaltenen Pseudogeschwindigkeitskonstanten zusammengefasst.

Tabelle 4: Pseudogeschwindigkeitskonstanten $k'_{2\text{Diolefin}}$ (min^{-1}) aus katalytischen Diolefinhydrierungen mit $[\text{Rh}(\text{Ligand})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ für BINAP und Me-DuPHOS in MeOH bzw. Propylencarbonat.

Ligand	Diolefin	Anion	Lösungsmittel	
			MeOH	Propylencarbonat
BINAP	COD	BF_4^-	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
	COD	OTf^-	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
	NBD	BF_4^-	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
	NBD	OTf^-	$2,7 \cdot 10^{-1}$	ca. $1,5 \cdot 10^{-1}$ [iii]
Me-DuPHOS	COD	BF_4^-	$1,2 \cdot 10^{-1}$	-
	COD	OTf^-	$1,1 \cdot 10^{-1}$	-

Eine deutliche Abhängigkeit für die Diolefinhydrierung vom Anion wird in den Lösungsmitteln MeOH und Propylencarbonat zumindest für die untersuchten Systeme nicht beobachtet. Abweichungen von maximal 10% werden für die Systeme BINAP/NBD/Propylencarbonat und Me-DuPHOS/COD/MeOH gefunden.

2.3.3 Weiterführende Untersuchungen am DIPAMP/NBD-System

Ein großer Teil dieser Arbeit wurde zu Komplexen mit dem DIPAMP-Liganden durchgeführt. Deshalb soll im Folgenden noch einmal gesondert auf diesen Liganden unter Einbeziehung weiterer Lösungsmittel eingegangen werden.

In Ref. [48] wurde bereits eine Methode vorgestellt, Pseudogeschwindigkeitskonstanten für *sehr* langsame Diolefinhydrierungen über die Hydrierung eines prochiralen Olefins abzu-

[i] Der Unterschied zwischen diesen beiden Anionen ist hinsichtlich ihrer Koordinationseigenschaften zwar nicht sehr groß; geplante Messungen mit Bar^{F} als Anion konnten aus Zeitgründen allerdings nicht mehr durchgeführt werden.

[ii] Aus bisher nicht bekannten Gründen sind die Wasserstoffaufnahme Kurven schlecht reproduzierbar.

schätzen. Für $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ [i] lag der erhaltene durchschnittliche Wert von $k'_{2\text{COD}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ im Bereich des Wertes für den DPPE-Liganden, der auf demselben Weg ermittelt wurde. Die katalytische Hydrierung eines 100-fachen Überschusses an COD mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ würde also unter Normaldruck etwa 500 h benötigen! Eine derartig lange Wasserstoffaufnahme kann mit den vorliegenden apparativen Möglichkeiten nicht mehr sinnvoll gemessen werden. Selbst bei einer Verdopplung der Katalysatorkonzentration wären immer noch mehr als zehn Tage nötig. Eine weitaus bessere Methode zur Bestimmung der gesuchten Pseudogeschwindigkeitskonstante besteht in der UV/Vis-spektroskopischen Verfolgung [55a] der stöchiometrischen Hydrierung. [ii]

Da die Hydrierung des kommerziell verfügbaren COD-Komplexes zu langsam verläuft, wird in der Arbeitsgruppe praktisch nur der NBD-Komplex verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher lediglich die katalytischen Hydrierungen des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ untersucht. In Abbildung 12 sind die Wasserstoffaufnahmekurven für die katalytische Hydrierung von NBD mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln dargestellt. [79]

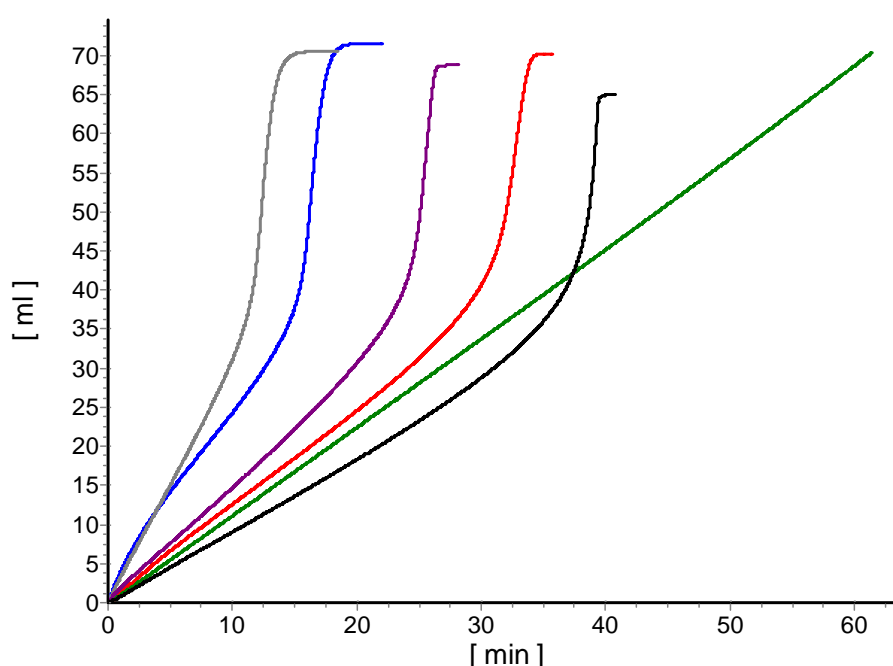


Abbildung 12: Wasserstoffaufnahmekurven für die katalytische Hydrierung von NBD mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln: EtOH (grau), MeOH (blau), $i\text{PrOH}$ (violett), THF (rot), Propylencarbonat (grün), TFE (schwarz); 1,45 mol NBD, in Propylencarbonat 4,9 mol NBD; sonst Standardbedingungen.

Auch im Falle des DIPAMP verlaufen die NBD-Hydrierungen relativ schnell und liegen im Bereich der anderen untersuchten Systeme, vgl. Abbildung 10. In MeOH ist die NBD-Hydrierung mehr als drei Zehnerpotenzen schneller als die COD-Hydrierung.

Während die NBD-Hydrierungen in EtOH, $i\text{PrOH}$, THF, Propylencarbonat und TFE entsprechend obiger Vorstellungen ablaufen, d.h. mit linearer Wasserstoffaufnahme und relativ scharf abgegrenztem Übergangsbereich bei etwa halbem Wasserstoffverbrauch, konnte für

[i] Bereits 1978 berichteten Brown und Mitarbeiter, dass die stöchiometrische Hydrierung des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in MeOH nicht bis zum vollständigen Umsatz des Diolefinkomplexes durchgeführt werden konnte. Unter „drastischen Bedingungen“ wurde eine Zersetzung des Komplexes beobachtet. [52d,e]

[ii] Aus UV/Vis-Messungen ergibt sich ein vergleichbarer Wert von $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. [78]

MeOH als Lösungsmittel keine exakt lineare Wasserstoffaufnahme für die Hydrierung der ersten Doppelbindung beobachtet werden.^[i] Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden, die angegebene Geschwindigkeitskonstante entspricht daher nur einem abgeschätzten Wert.

Für die Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in Propylencarbonat wurde ein größeres Substrat/Katalysator-Verhältnis gewählt, da unter Standardbedingungen die Beobachtung gemacht wurde, dass die Wasserstoffaufnahme für die Hydrierung der ersten Doppelbindung nur bis etwa 50-60% scheinbar linear ist, vgl. Abbildung 8.

Die sich ergebenden Pseudogeschwindigkeitskonstanten für $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 5 zusammengestellt.^[79]

Tabelle 5: Pseudogeschwindigkeitskonstanten $k'_{2\text{diolefin}}$ aus katalytischen Diolefinhydrierungen mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$k'_{2\text{diolefin}}$ [min^{-1}]
MeOH	ca. 8-10 ^[ii]
EtOH	13,2
ⁱ PrOH	5,9
TFE	3,9
THF	5,0
Propylencarbonat	4,8

Wie bereits für die anderen Ligand/Lösungsmittel-Systeme (vgl. Tabelle 3) festgestellt, unterscheiden sich auch für das DIPAMP die Pseudogeschwindigkeitskonstanten für verschiedene Lösungsmittel maximal um den Faktor 3,3.

[i] Der experimentelle Befund ist unabhängig von der Katalysator-, Lösungsmittel- sowie NBD-Charge reproduzierbar.

[ii] Der angegebene Wert ist ein aus den nicht exakt linearen Wasserstoffaufnahmekurven abgeschätzter Wert.

2.4 Überprüfung ermittelter Pseudogeschwindigkeitskonstanten

Da sich die stöchiometrische Diolefinhydrierung bis zum gesättigten Alkan unter isobaren Hydrierbedingungen praktisch auf eine Pseudoreaktion 1. Ordnung reduzieren lässt, Schema 3, sind die notwendigen Vorhydrierzeiten zur Bildung der Solvenskomplexe mit Hilfe der Pseudogeschwindigkeitskonstanten aus den Tabellen 3-5 einfach zugänglich: für eine Reaktion erster Ordnung entspricht die 7-fache Halbwertszeit ($t_{1/2}$) 99,2% Umsatz.

Zur Überprüfung wurden ausgewählte Diolefin Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln mindestens die 7-fache Halbwertszeit hydriert und anschließend die Lösungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. In allen untersuchten Fällen (z.B. $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in MeOH, Abbildung A3) waren keine Signale des Diolefin Komplexes mehr detektierbar.

Zusätzlich wurden einige Diolefin Komplexe bewusst unvollständig bei Normaldruck hydriert, anschließend wurde der Wasserstoff durch mehrfaches Ausfrieren und Sekurieren entfernt und die dann wasserstofffreie Lösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt und bestätigen experimentell die mit den Pseudokonstanten aus Tabelle 3 berechneten Vorhydrierzeiten, Abbildung 13.^[i]

Tabelle 6: Experimentelle Vorhydrierzeiten sowie erwartete bzw. experimentell ermittelte Verhältnisse von Solvenskomplex zu Diolefinkomplex (jeweils aus ^{31}P -NMR-Daten) bei unvollständigen Diolefinhydrierungen.

System (Ligand/Diolefin/LM)	$t_{1/2}$ [min]	Vorhydrier- zeit [min]	Solvens-/Diolefin- komplex (erwartet) ^[ii]	Solvens-/Diolefin- komplex (exp.)
Me-DuPHOS/ COD/MeOH	6,0	6,0	50,0/50,0	46,3/53,7
Me-DuPHOS/ COD/MeOH	6,0	12,0	75,0/25,0	73,7/26,3
Et-DuPHOS/ COD/MeOH	26,7	90	90,0/10,0	89,7/10,3
Catassium/COD/ Propylencarbonat	8,1	8,5	51,4/48,6	54,8/45,2
DIPAMP/ COD/MeOH	256,7 ^[iii]	304	37,8/62,2	30,9/69,1

[i] Dabei muss exakt auf die Temperatur und den Druck geachtet werden, da sich die ermittelten Konstanten auf 25,0°C und Normaldruck über der Lösung beziehen. Andernfalls resultieren Abweichungen.

[ii] Ein Rechenbeispiel zur Ermittlung des Erwartungswertes findet sich im Anhang, Kapitel 7.6.

[iii] Es wurde der Wert, der aus UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen erhalten wurde ($2,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), überprüft. Die Abweichung ist größer als für die anderen Systeme, aber möglicherweise durch die vergleichsweise sehr langsame Hydrierung und damit verbundene lange Hydrierzeit erklärbar.

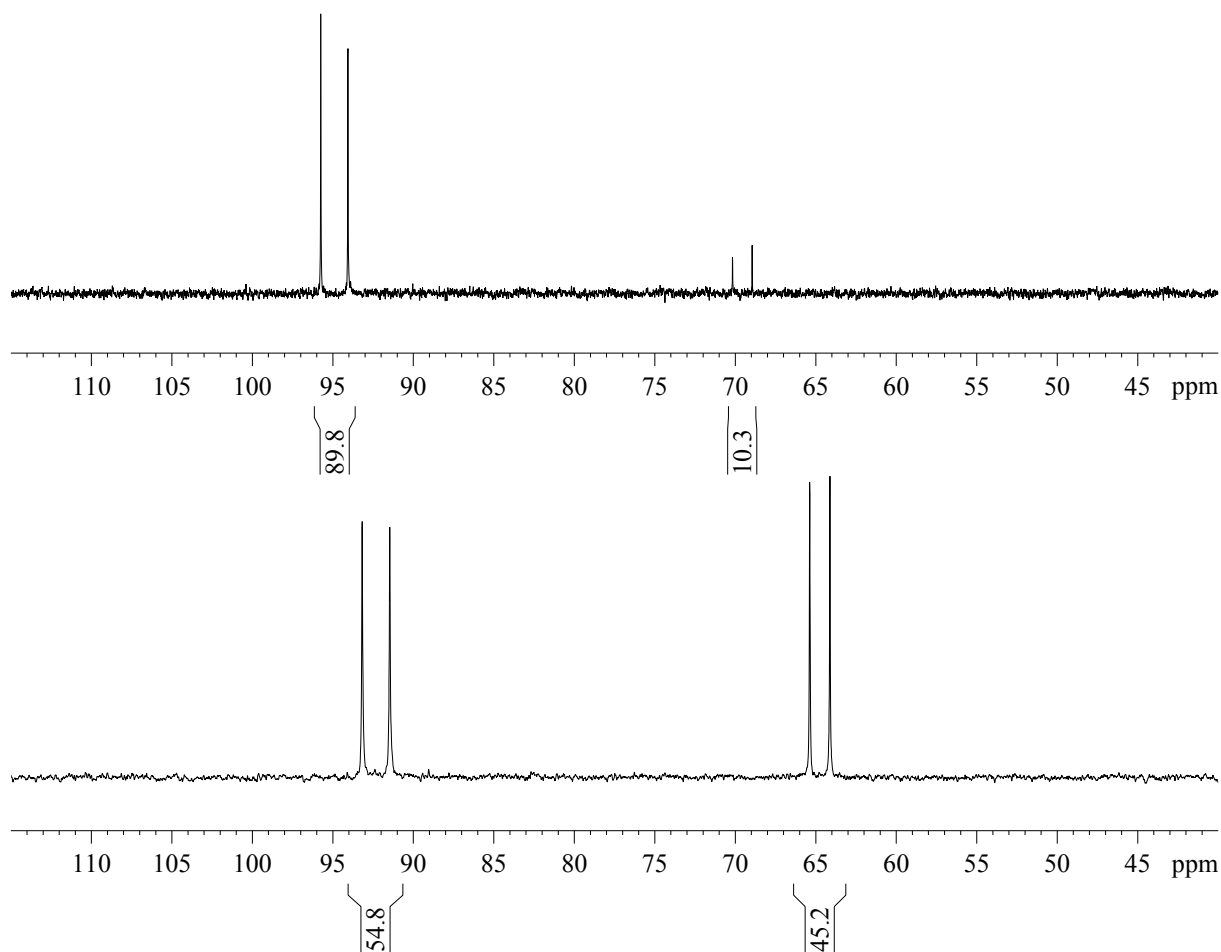


Abbildung 13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum einer teilhydrierten Lösung von $[\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in CD_3OD (oben) und $[\text{Rh}(\text{Catasium})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in Propylencarbonat (nicht deuteriert, unten), siehe Tabelle 6.

2.5 Charakterisierung von Solvenskomplexen

Entsprechend Schema 3 entstehen bei der Hydrierung aus den Diolefinen die entsprechenden Solvenskomplexe. Klassischen Vorstellungen gemäß sollte dies auf alle koordinierenden Lösungsmittel zutreffen. Das muss allerdings nicht immer der Fall sein. Kann sich eine stabilere Spezies als der Solvenskomplex bilden, so werden entweder diese stabilere oder aber beide Spezies im Gleichgewicht gebildet. Auf diese Thematik sowie auf schwach bzw. praktisch nicht koordinierende Lösungsmittel wird genauer in Kapitel 3 eingegangen.

In Tabelle 7 sind die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten in dieser Arbeit ermittelter Solvenskomplexe zusammengefasst. Abbildung 14 zeigt exemplarisch die ^{31}P -NMR-Daten von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$.

Für Solvenskomplexe mit C_2 -symmetrischen Bisphosphanliganden (z.B. DIPAMP, BINAP) sind die beiden P-Atome magnetisch äquivalent, sodass nur ein Signal für beide P-Atome gefunden wird. Dieses spaltet durch die Kopplung zum Rh-Atom zum Dublett auf.

C_1 -symmetrische Bisphosphanliganden (z.B. PPF- P^tBu_2) zeigen dagegen im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Doppeldubletts. Für die beiden magnetisch nicht äquivalenten P-Atome ergeben sich zunächst zwei Signale, die jedoch durch die jeweilige Kopplung zum Rh-Atom ($J_{\text{P-Rh}}$) aufspalten. Da die P-Atome über das Rh-Atom auch untereinander koppeln, wird eine zusätzliche Aufspaltung der vier Signale beobachtet ($J_{\text{P-P}}$).

Tabelle 7: ^{31}P -NMR-Daten ausgesuchter Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{Ligand})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$.

Ligand	Solvens	δ [ppm]	$J_{\text{P-Rh}} / J_{\text{P-P}}$ [Hz]
DIPAMP	CD ₃ OD	80,6	208,1; Abbildung A3
	EtOH ^[i]	79,2	209,0; Abbildung A4
	ⁱ PrOH-d ₈	77,6	210,8; Abbildung A5
	CF ₃ CD ₂ OD	nicht existent, Abbildung A6, siehe Kapitel 3	
	THF-d ₈	nicht existent, Abbildung A7, siehe Kapitel 3	
	Propylencarbonat ^[i]	74,1	207,2; Abbildung A8
	Aceton-d ₆	78,3	203,6; Abbildung A9
Me-DuPHOS	CD ₃ OD	101,0	204,5
	THF-d ₈	102,2	210,6
	Propylencarbonat	103,1	208,2
Et-DuPHOS	CD ₃ OD	94,9	206,0
	EtOH	94,0	205,2
	THF-d ₈	96,1	207,5
	Propylencarbonat	96,9	210,3
Catassium	Propylencarbonat	92,3	207,9
BINAP	CD ₃ OD	54,4	205,8
	EtOH	54,0	206,9
	ⁱ PrOH-d ₈	53,2	206,0
	CF ₃ CD ₂ OD	nicht existent, vgl. Abbildung 28 in Kapitel 3	
	THF-d ₈	54,1	206,0
	Aceton-d ₆	52,4	200,9
	Propylencarbonat	54,5	215,7 ^[ii]
PPF-P ^t Bu ₂	CD ₃ OD	112,3	213,3/54,7
		49,7	211,5/54,7
THF-d ₈	113,2	206,7/54,7	
	51,0	230,2/53,9	
DPPF	CD ₃ OD	55,0	213,8
	THF-d ₈	- ^[iii]	

[i] Die Messungen in EtOH und Propylencarbonat wurden jeweils in undeuterten Lösungsmitteln durchgeführt.

[ii] Das Dublett des Solvenskomplexes ist verbreitert und die Kopplung daher ein abgeschätzter Wert. Zusätzlich zu diesem Signalsatz (12%) finden sich Signale des aromatenverbrückten Dimers, siehe Kapitel 3.

[iii] Die Löslichkeit von $[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ war für eine NMR-spektroskopische Auswertung zu gering.

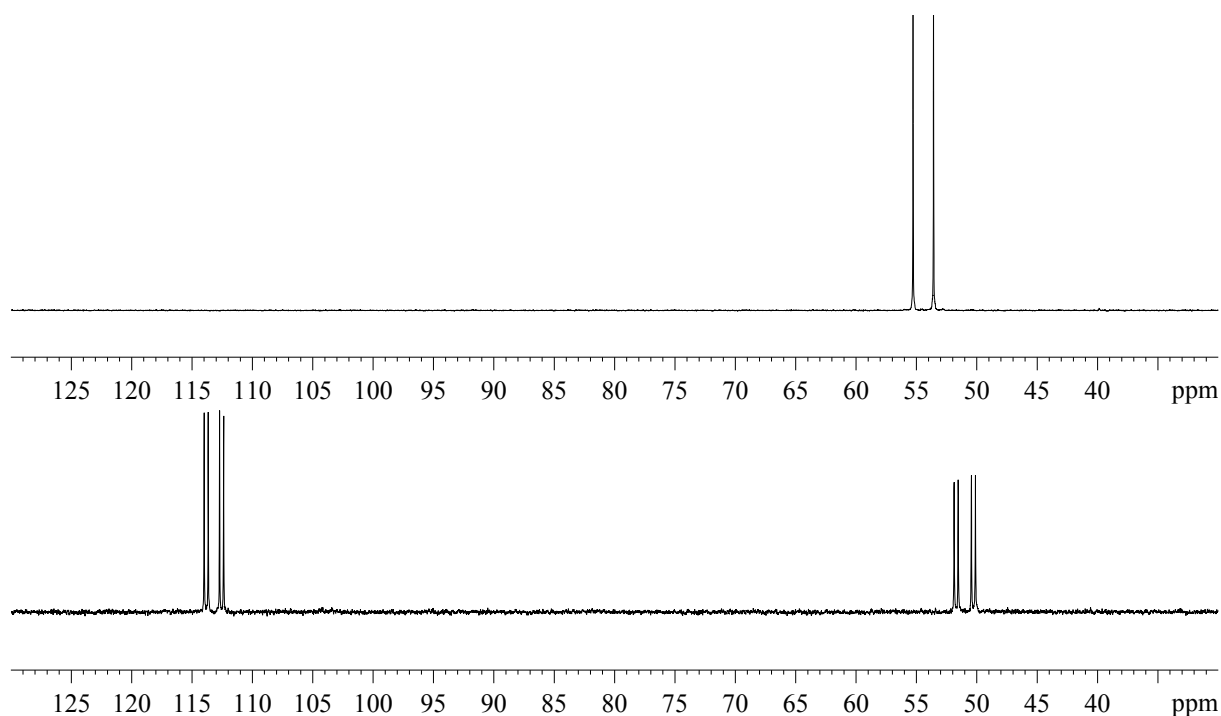


Abbildung 14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD (oben) und $[\text{Rh}(\text{PPF}-\text{P}'\text{Bu}_2)(\text{THF}-d_8)_2]\text{BF}_4$ in $\text{THF}-d_8$ (unten).

Bisher gab es für Solvenskomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]^+$, die als aktive Spezies in der asymmetrischen Hydrierung gelten, keinen Strukturbeleg.^[1] Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals die Kristallisation eines derartigen Komplexes. Aus einer konzentrierten Lösung von $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ (0,04 mmol Rh-Komplex in 0,7 ml MeOH) wurden extrem luftempfindliche weinrote Kristalle unter einem Film eines perfluorierten Öls isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert, Abbildung 15.^[81]

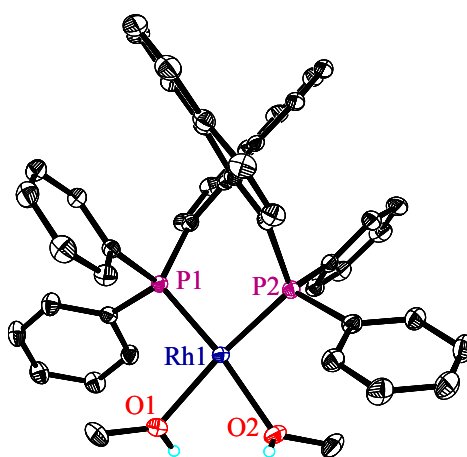


Abbildung 15: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 8.

[i] Die Struktur eines verwandten Komplexes – $[\text{Rh}(\text{DPEPHOS})(\text{Aceton})_2]\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6$ – der als 8-Ring-Chelatkomplex nicht zu den üblichen Hydrierkatalysatoren gehört und auch nicht für die asymmetrische Hydrierung untersucht wurde, ist in Ref. [80] beschrieben.

Zwei MeOH-Moleküle sind – wie für $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]^+$ durch EXFAS bereits 1981 gezeigt^[82] – am Rhodium über die Sauerstoff-Atome koordiniert.

Die Kristallisation zweier weiterer Solvenskomplexe desselben Liganden gelang in den Lösungsmitteln THF und Aceton: $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{Aceton})_2]\text{BF}_4$, Abbildung 16.

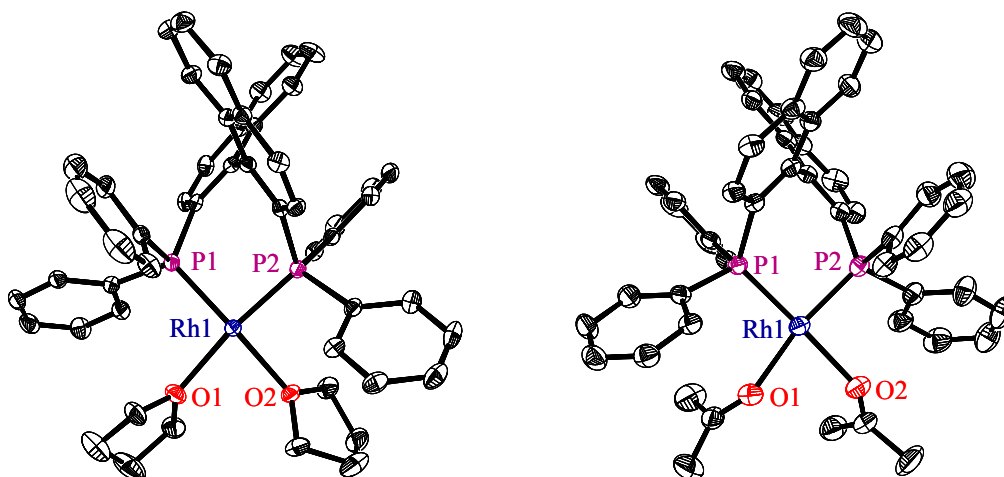


Abbildung 16: Röntgenkristallstrukturen der Kationen im $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ (links) sowie im $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{Aceton})_2]\text{BF}_4$ (rechts); ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 8.

In Tabelle 8 sind wichtige Strukturdaten der in dieser Arbeit isolierten und charakterisierten Solvenskomplexe zusammengefasst.

Die Rh-P-Abstände aller drei Solvenskomplexe sind deutlich kürzer (um $> 0,1 \text{ \AA}$) als in den isolierten Diolefin-Komplexen, vgl. Tabelle 2, während sich die Bisswinkel im selben Größenbereich befinden. Die Rh-O-Abstände sind ähnlich den in Ref. [80] angegebenen Werten. Auch für die Solvenskomplexe des BINAP wird – wie in den analogen COD- bzw. NBD-Komplexen – in den Röntgenkristallstrukturen eine Abweichung von der idealen quadratisch planaren Anordnung (um 10°) beobachtet. Die beiden Acetonmoleküle im $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{Aceton})_2]\text{BF}_4$ koordinieren erwartungsgemäß end-on über die O-Atome.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in BINAP-Solvenskomplexen.

Komplex	Rh-P [Å]	P-Rh-P [°]	Rh-O [Å]	O-Rh-O [°]	tetraedr. Verz. [°]
$[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$	2,179(1) 2,191(1)	90,9(1)	2,151(2) 2,169(2)	76,2(1)	10,7(2)
$[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$	2,177(1) 2,179(1)	90,3(1)	2,165(2) 2,187(2)	80,9(1)	11,7(1)
$[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{Aceton})_2]\text{BF}_4$	2,181(2) 2,196(2)	91,4(1)	2,140(4) 2,161(4)	78,7(2)	9,6(2)

2.6 Zusammenfassung

Die Bildung und Charakterisierung von Solvenskomplexen $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ wurde systematisch untersucht.

Dazu wurden zunächst die Diolefinkomplexe synthetisiert und $([\text{Rh}(\text{PPF}-\text{P}^t\text{Bu}_2)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ sowie $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ mit Diolefin = NBD und COD, Anion = BF_4^- und OTf^-) durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Durch Variation der Diolefinkonzentration und der Lösungsmittelmenge wurde die Gültigkeit der Michaelis-Menten-Kinetik im Sättigungsbereich als Modell für die untersuchten Diolefinhydrierungen überprüft. Bekannte, aber bisher nicht verstandene experimentelle Abweichungen vom erwarteten Kurvenverlauf der Diolefinhydrierungen konnten hinlänglich erklärt werden.

Die Hydrierung entsprechender Diolefinkomplexe (mit den Liganden Me-DuPHOS, Et-DuPHOS, DIPAMP, BINAP, Catasium, PPF- P^tBu_2 , DPPF und den Diolefinen NBD und COD) wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln (MeOH, EtOH, i PrOH, TFE, THF, Propylencarbonat sowie DCE) quantifiziert. Durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden ausgewählte Pseudogeschwindigkeitskonstanten überprüft und bestätigt. Die resultierenden Solvenskomplexe – soweit existent – wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Außerdem gelang erstmals die Isolierung von Einkristallen der Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ (mit Solvens = MeOH, Aceton, THF), von denen jeweils eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt wurde.

3 Aromatenverbrückte Dimere

3.1 Einleitung

Erfolgt die Hydrierung eines Diolefinkomplexes $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ in einem nicht- bzw. schwach koordinierenden Lösungsmittel, so kann sich die hypothetische Spezies „ $[\text{Rh}(\text{PP})]^{+}$ “ nicht als Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]^+$ stabilisieren.

Für die Liganden DPPE und DIPAMP wurden – wie bereits in der Einleitung dargestellt – aromatenverbrückte Dimere $[\text{Rh}(\text{PP})]_2^{2+}$ beschrieben, die der dimerisierten Form von „ $[\text{Rh}(\text{PP})]^{+}$ “ entsprechen.^[42b] Voraussetzung für diese Stabilisierung durch Aromatenverbrückung ist jedoch, dass der Bisphosphanligand Phenylringe im Rückgrat hat.

Für das DIPAMP-Dimer gab es bislang keine systematischen Untersuchungen. Deshalb sollten meine bisherigen Arbeiten^[48] durch eine umfassende Charakterisierung vertieft werden.

3.2 Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2^{2+}$

Werden Kristalle des Dimers $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$ in CD_3OD gelöst, so würde man erwarten, dass die dimere Spezies in die monomere Einheit „ $[\text{Rh}(\text{PP})]^{+}$ “ zerfällt und durch zwei CD_3OD -Moleküle zu $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ stabilisiert wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum enthält neben den Signalen des Solvenskomplexes (δ 80,5 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 208,6$ Hz) allerdings weitere Signale, die zunächst zwei oder mehrere weitere Spezies vermuten lassen, eine davon möglicherweise das Dimer $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$, Abbildung 17.^[79]

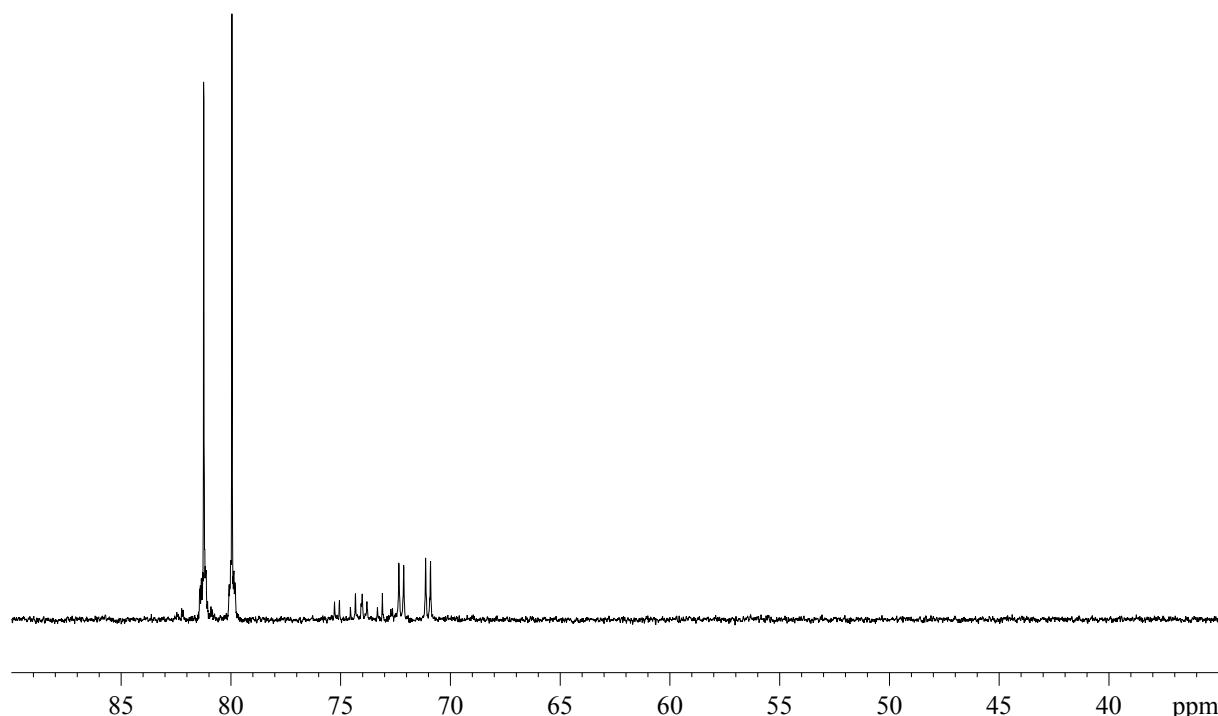


Abbildung 17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$ (0,015 mmol) in 0,65 ml CD_3OD .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung, die durch Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in CD_3OD resultiert, ist identisch zu dem aus Abbildung 17, d.h. der aus der Hydrierung des

Diolfinkomplexes erwartete Solvenskomplex steht offensichtlich im Gleichgewicht mit der oder den weiteren Spezies. Mit zunehmender Konzentration des Solvenskomplexes steigt die Intensität der zusätzlichen Signale.^[i] Die ³¹P-NMR-Spektren der Solvenskomplexe des DIPAMP mit EtOH, ⁱPrOH, Propylencarbonat und Aceton zeigen ähnliche Spektren, Abbildung A4 und Abbildung A5 sowie Abbildung A8 und Abbildung A9. Dagegen werden in den Lösungsmitteln, TFE und THF, die formal koordinierende Lösungsmittel sind, überhaupt keine Signale eines Solvenskomplexes mehr detektiert, Abbildung A6 und Abbildung A7, siehe auch Tabelle 7. Die Stabilitätskonstanten der neuen Spezies müssen also besonders in den letzten Fällen sehr hoch sein in Relation zu den entsprechenden Solvenskomplexen.

Die Komplexität der Struktur des Dimers im Festkörper sowie die des ³¹P-NMR-Spektrums in CD₃OD erlauben keinen einfachen direkten Zusammenhang der Befunde beider Analysemethoden. Auch die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums ergibt keine eindeutigen Zuordnungen. In Analogie zur beschriebenen Struktur des DPPE-Dimers^[42b] lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum hochfeldverschobene Signale bis zu etwa 5,75 ppm finden, die typisch für Protonen sind, die sich an einem Phenylring befinden, der an ein anderes Rh-Atom koordiniert.^[34e] Es kann lediglich geschlussfolgert werden, dass neben dem Solvenskomplex mindestens zwei weitere Spezies in Lösung sein müssen, darunter eine aromatenverbrückte dimere Spezies.

Die Struktur des DIPAMP vor Augen, lassen sich weitere dimere Spezies formulieren, die im Gleichgewicht zur isolierten Phenyl-Phenyl-verbrückten Verbindung stehen könnten. Im Gegensatz zum DPPE-Dimer ist beim DIPAMP-Dimer nicht nur eine Möglichkeit zur Aromatenverbrückung denkbar. Die Verbrückung kann zum einen durch zwei Phenylringe (wie im Kristall gefunden), zum anderen aber auch durch die Verbrückung zweier *o*-Anisylringe oder aber sowohl eines Phenyl- und eines *o*-Anisylrings erreicht werden. Weitere Diastereomere – wie für das DPPE-Dimer postuliert – sind nicht denkbar, da die P-Atome im DIPAMP-Liganden bereits chiral sind.

Um zunächst die NMR-Signale des als Kristall isolierten Phenyl-Phenyl-verbrückten Dimers zu identifizieren und um mögliche Gleichgewichte zu anderen Spezies auszufrieren,^[ii] wurden Einkristalle bei -60°C gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Aufgrund der geringen Löslichkeit von [Rh(DIPAMP)]₂(BF₄)₂ in MeOH und der hohen Viskosität von MeOH bei niedriger Temperatur sowie wegen des Gleichgewichts zum Solvenskomplex, Abbildung 17, der nicht nur die Intensität der Dimersignale reduziert, sondern auch Signale überdeckt, wurde als alternatives Lösungsmittel das schwach bzw. nicht koordinierende CD₂Cl₂ gewählt.

Tatsächlich werden bei -60°C Spektren einer einheitlichen Spezies erhalten. Charakteristisch sind im ¹H-NMR-Spektrum drei hochfeldverschobene Protonen (5,4 und 6,1 sowie 6,5 ppm), Abbildung 18. Diese können aus dem ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrum den Protonen der Phenylringe zugeordnet werden, die an das gegenüberliegende Rhodiumatom koordinieren, Abbildung A10 und Abbildung A11,^[iii] d.h. die im Kristall gefundene Phenyl-Phenyl-Verbrückung findet sich auch in Lösung wieder.

[i] Trotz dieser Konzentrationsabhängigkeit ist das Phänomen nicht in der Literatur beschrieben, obwohl der Ligand DIPAMP zu den ältesten und am häufigsten untersuchten Bisphosphanliganden gehört.

[ii] Diese Methode ist in Ref. [83] beschrieben und für Katalysator-Substrat-Komplexe angewendet worden.

[iii] Durch die gleichartige Phenyl-Phenyl-Verbrückung ist das Molekül symmetrisch, d.h. die Signale der beiden Liganden fallen jeweils zusammen.

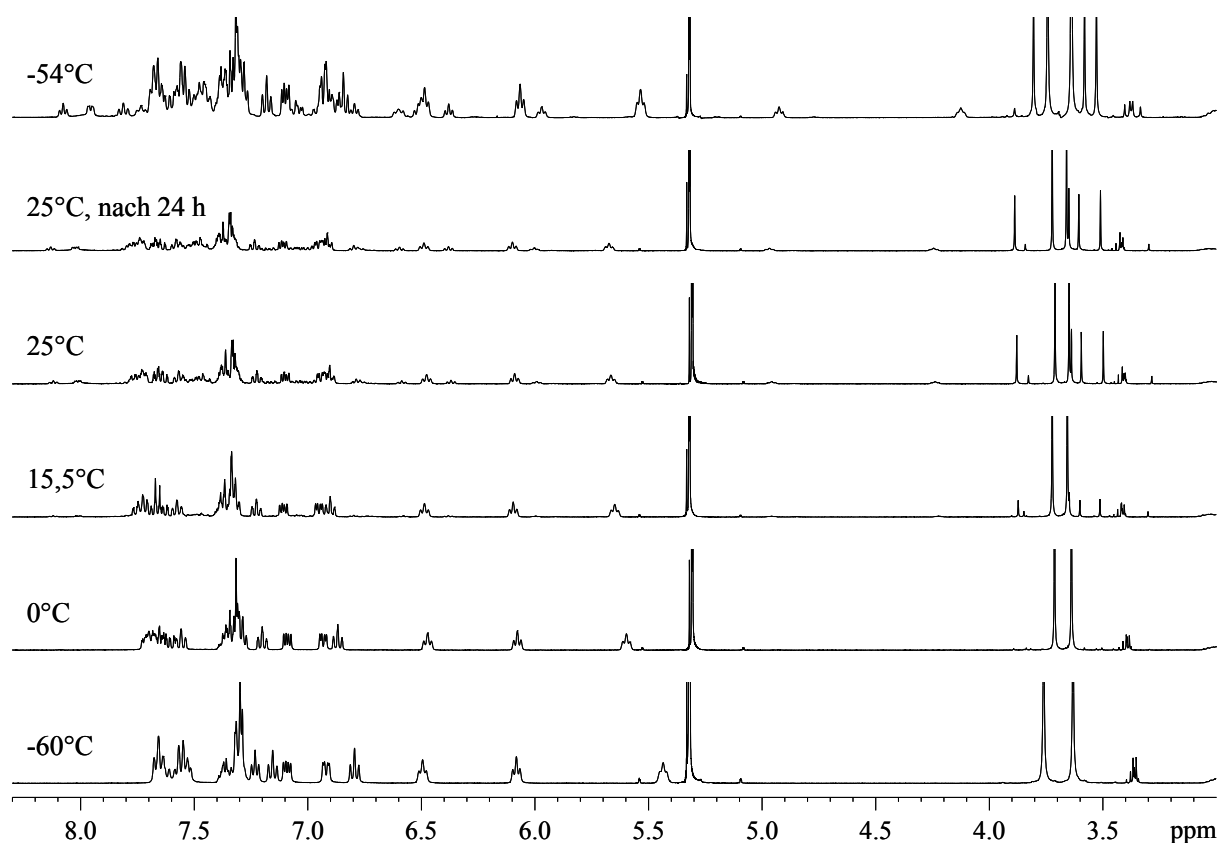


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum der bei -60°C in CD_2Cl_2 aufgelösten Kristalle des Dimers $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und abschließend wieder auf etwa Ausgangstemperatur gekühlt.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind 8 – wenngleich leicht verbreiterte – Linien zu beobachten, Abbildung 19. Langsames Erwärmen desselben NMR-Röhrchens führt in den Spektren zunächst zu nur geringen Veränderungen. Im entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektrum verschieben sich die Signalsätze leicht in Richtung Hochfeld und der Signalsatz bei 84 ppm spaltet weiter auf, während die Peaks bei 74 ppm schärfer werden.

Bei Temperaturen von über 0°C werden dann allerdings die zusätzlichen Signale sichtbar. Im Protonenspektrum werden Signale mit einer sogar noch deutlicher ausgeprägten Hochfeldverschiebung detektiert (bis 4,3 ppm). Die Auswertung des ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrums der äquilibrierten Lösung ergab, dass nur eine – unsymmetrische – Spezies gebildet wurde, die Phenyl-*o*-Anisyl-Verbrückung aufweist, Abbildung 20 sowie Abbildung 21.

Herunterkühlen auf etwa die Ausgangstemperatur von -60°C zeigt, dass tatsächlich Einkristalle des Phenyl-Phenyl-verbrückten Dimers aufgelöst wurden: die Signale des Phenyl-*o*-Anisyl-Dimers verschwinden nicht. Letzteres bildet sich also in einer Gleichgewichtsreaktion aus dem Phenyl-Phenyl-verbrückten Dimer.

Ein ähnliches Experiment, bei dem Einkristalle des Phenyl-Phenyl-verbrückten Dimers bei -30°C in CD_3OD gelöst wurden, zeigt, dass bereits bei dieser Temperatur das Dimer mit Phenyl-*o*-Anisyl-Verbrückung gebildet wird. Offenbar ist die Umwandlung der Dimere ineinander im koordinierenden Lösungsmittel über den Solvenskomplex beschleunigt.

Bei Raumtemperatur befinden sich das Phenyl-Phenyl- und das Phenyl-*o*-Anisyl-verbrückte Dimer im Gleichgewicht in einem Verhältnis von etwa 2:1, was sowohl in CD_3OD als auch in CD_2Cl_2 in mehreren Messungen bestätigt wurde und somit das angenommene eingestellte Gleichgewicht bestätigt.

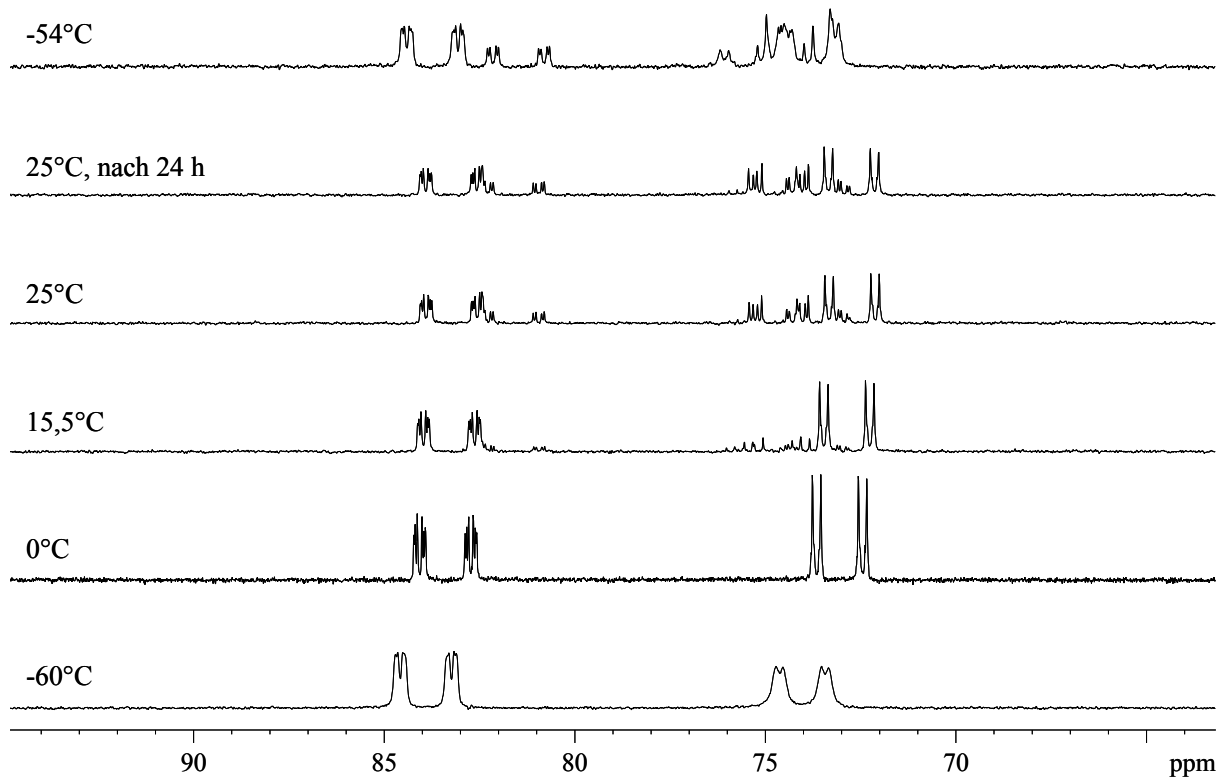


Abbildung 19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der bei -60°C in CD_2Cl_2 aufgelösten Kristalle des Dimers $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$, vgl. Abbildung 18.

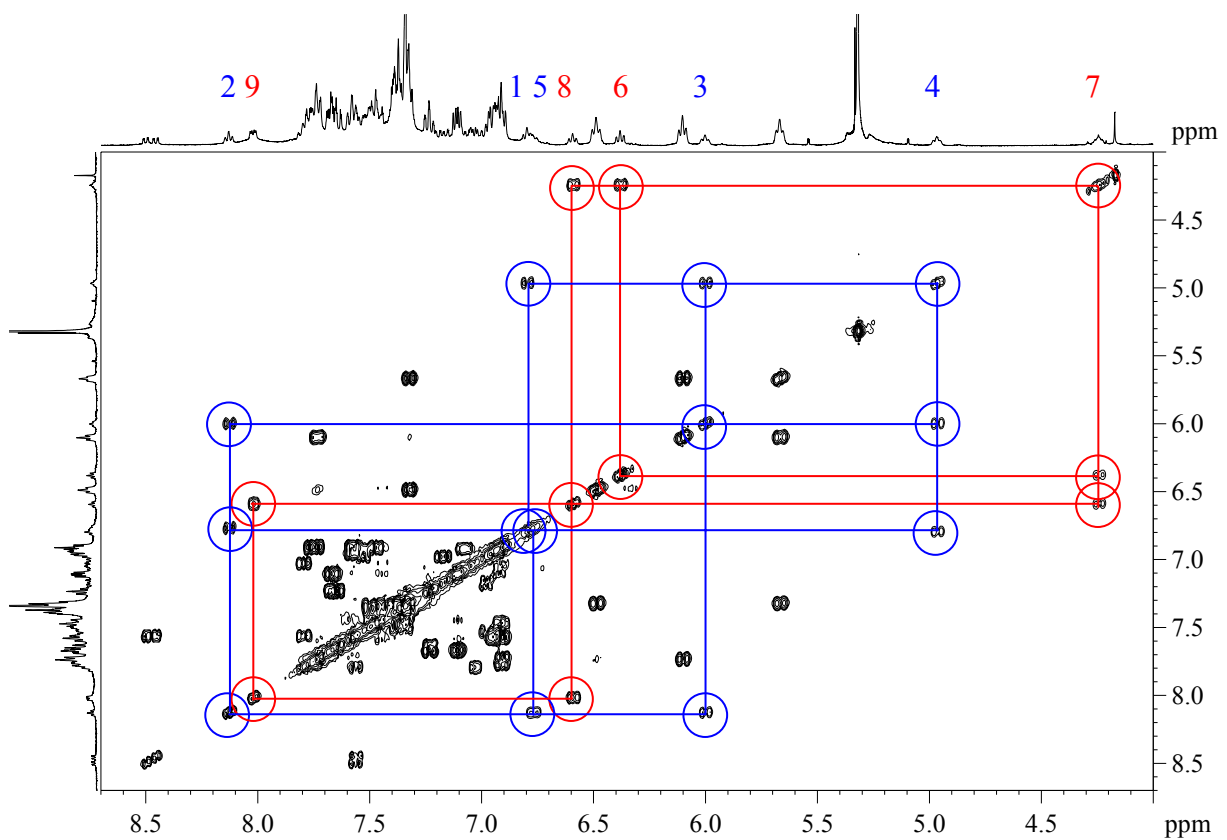


Abbildung 20: Auszug aus dem ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum der in CD_2Cl_2 aufgelösten Kristalle des Dimers $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$. Die Protonen der Aromatenbrücken der Spezies mit Phenyl-*o*-Anisyl-Verbrückung sind eingekreist und entsprechen der Nummerierung in Abbildung 21.

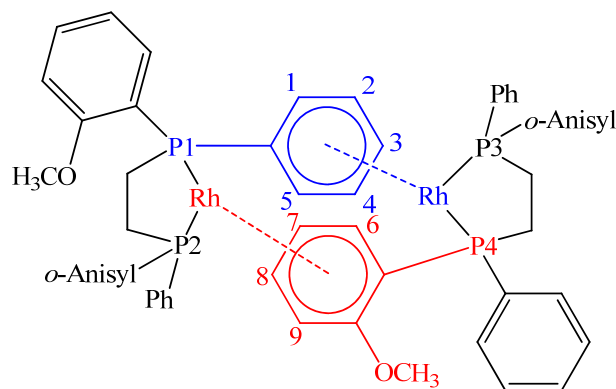


Abbildung 21: Nummerierung der Protonen im Phenyl-*o*-Anisyl-verbrückten DIPAMP-Dimer.

Zur weiteren Charakterisierung wurden ^{103}Rh -NMR-Messungen durchgeführt. Eine Übersicht, in welchen Bereichen diese Methodik angewendet wird, findet sich in Ref. [84]. Der ^{103}Rh -Kern ist eine empfindliche Sonde auch für geringe strukturelle Veränderungen, da durch die große Verschiebungsdispersion ähnliche Komplexe sicher unterschieden werden können. Auf der ^{103}Rh -Skala können daher charakteristische Bereiche bestimmten Umgebungen am Rhodiumkern zugeordnet werden.

Sowohl ^{31}P - ^{103}Rh - als auch ^1H - ^{103}Rh -HMQC-NMR-Spektrum zeigt drei magnetisch nicht äquivalente Rhodium-Kerne, Abbildung 22. Aus der Korrelation der verschiedenen Spektren ergibt sich die Zuordnung der Rhodiumkerne (-837 ppm für die als Einkristall isolierte Phenyl-Phenyl-verbrückte Spezies bzw. -822 und -766 ppm für die Phenyl-*o*-Anisyl-verbrückte Spezies; siehe Farbschema in Abbildung 21).

Die chemischen Verschiebungen auf der ^{103}Rh -Skala entsprechen dabei etwa bekannten Werten von DIPAMP-Aromatenkomplexen, z.B. $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(p\text{-Xylol})]\text{BF}_4$ mit -956 ppm.^[49]

Obwohl sich der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ also im konzentrationsabhängigen Gleichgewicht mit zwei dimeren aromatenverbrückten Spezies befindet,^[i] wird dennoch der Einfachheit halber in den nachfolgenden Kapiteln vom „Solvenskomplex“ gesprochen, wenn es sich um eine methanolische Lösung handelt, die durch Hydrierung des Präkatalysators $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in MeOH generiert wird.

[i] Untersuchungen zu Stabilitätskonstanten werden derzeit im Rahmen der Promotion von C. Fischer durchgeführt.

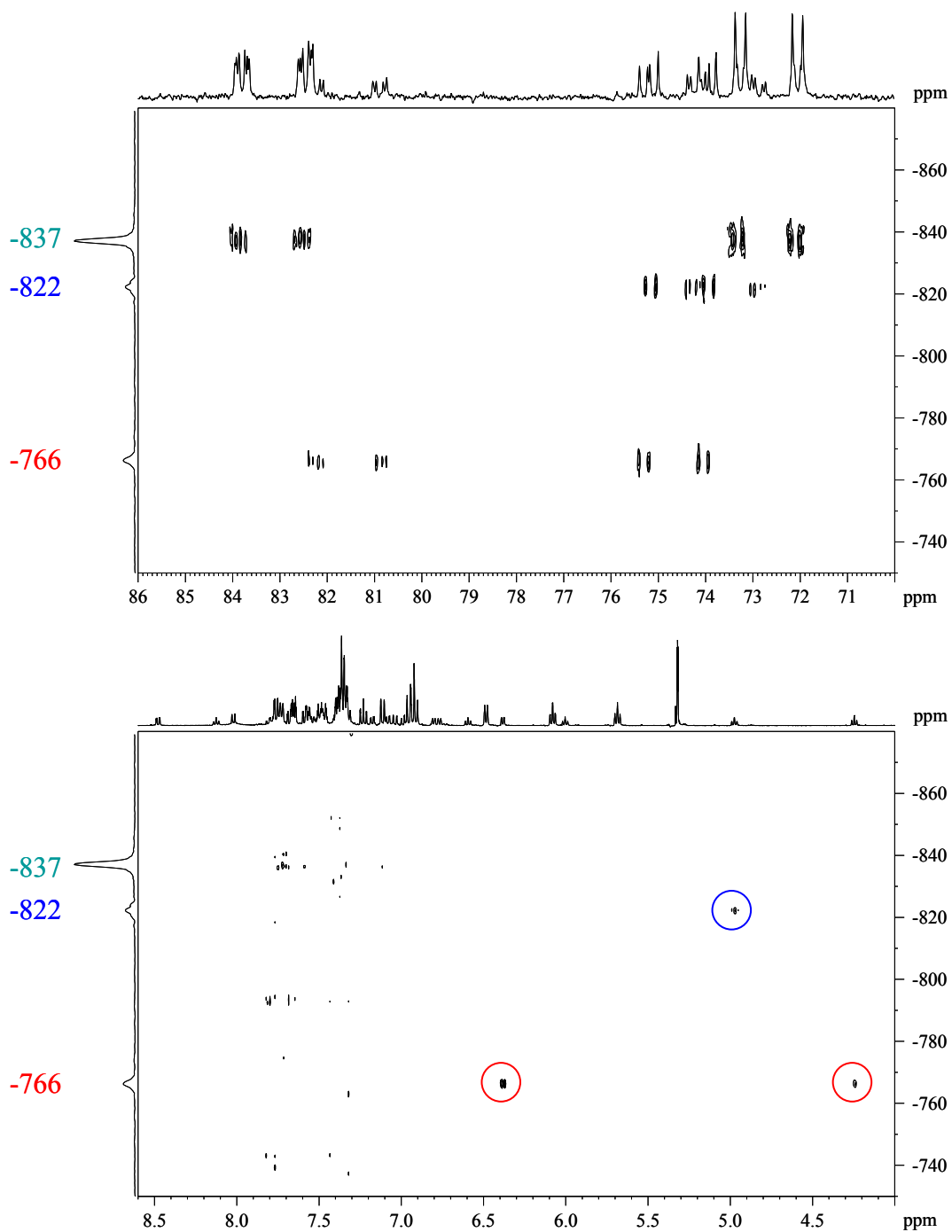


Abbildung 22: ^{31}P - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ - (oben) und ^1H - $^{103}\text{Rh}\{^{31}\text{P}\}$ -HMQC-NMR (unten) der äquilibriumierten Lösung des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{BF}_4)_2]$ in CD_2Cl_2 .

3.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2^{2+}$

Für den Liganden BINAP ^[i] wurde die Existenz einer wie oben beschriebenen Spezies bisher nur postuliert.^[44a,b] Einen Beleg durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse gab es bislang nicht.

Die Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in allen koordinierenden Lösungsmitteln ergab im Gegensatz zum DIPAMP jeweils die erwarteten Signale der entsprechenden Solvenskomplexe. Lediglich in TFE sowie im schwach bzw. nicht koordinierenden DCE wurde kein Dublett für einen Solvenskomplex erhalten. Stattdessen resultierten ³¹P-NMR-Spektren, die dem des reinen Phenyl-Phenyl-verbrückten DIPAMP-Dimers ähnelten. In Dichlorethan liegen zwei Spezies im Verhältnis 9:1, in TFE im Verhältnis 56:44 vor.^[iii]

Als der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ zur Trockene eingeengt, der dabei entstehende Niederschlag in Dichlormethan gelöst und die Lösung anschließend mit Diethylether überschichtet wurde, fielen innerhalb kurzer Zeit dunkle Kristalle aus, die allerdings nicht für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Erst durch Umkristallisieren aus TFE konnten Einkristalle isoliert werden, deren Röntgenkristallstrukturanalyse die Struktur des in Abbildung 23 dargestellten Dimers $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})]_2(\text{BF}_4)_2$ ergab.

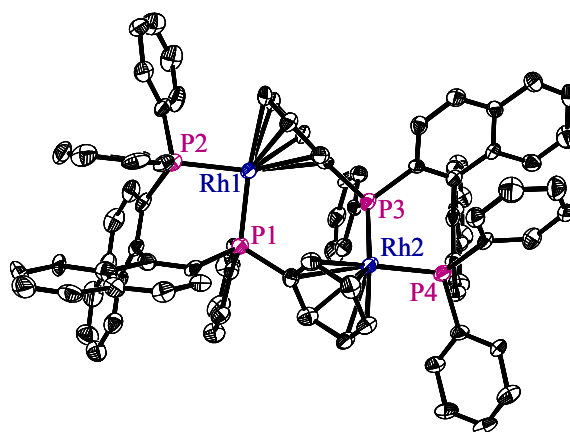


Abbildung 23: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})]_2(\text{BF}_4)_2$. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-Rh 4,498(3), Rh-P 2,231-2,246(3), P-Rh-P 88,5-89,5(1), Rh-C 2,269-2,379(9).

Die dimere Struktur wird – wie für die Beispiele DPPE und DIPAMP bereits durch Röntgenkristallstrukturen belegt ^[iii] – durch die jeweilige Koordination eines Phenylrings des Liganden an das gegenüberliegende Rh-Atom erreicht. Der Kristall liegt in der *rac*-Form (*R,R*) bezüglich der P-Atome P1 und P3 vor.^[iv] Der Rh-Rh-Abstand ist mit 4,498 Å 0,35 Å und damit deutlich größer als der entsprechende Abstand im Phenyl-Phenyl-verbrückten

[i] BINAP ist der Ligand mit der höchsten Anwendungsbreite in der homogenen asymmetrischen Katalyse. Anwendungsbeispiele sind in Ref. [85] zusammengestellt.

[ii] Die ist unabhängig vom verwendeten Anion (BF_4^- oder OTf^-). Die Charakterisierung des resultierenden aromatenverbrückten Dimers wurde am BF_4^- -Dimer durchgeführt.

[iii] Eine Gegenüberstellung der wichtigsten Abstände und Winkel der aromatenverbrückten Spezies des DPPE, DIPAMP sowie BINAP findet sich in Tabelle A2, siehe Kapitel 7.7.

[iv] Der Ligand BINAP selbst ist axial chiral. Die beiden P-Atome P1 und P3 sind durch die Bindung an jeweils einen Phenylring, welcher an das gegenüberliegende Rh-Atom koordiniert, chiral.

[Rh(DIPAMP)]₂(BF₄)₂ (4,144 Å). Die Rh-P-Bindungen sind in allen drei dimeren Strukturen etwa gleich lang; ebenso liegen die Abstände der Rhodiumatome zu den C-Atomen des verbrückenden Phenylrings im selben Bereich. Der Bisswinkel im BINAP-Dimer ist etwa genauso groß wie in entsprechenden Diolenkomplexen, vgl. Tabelle 2.

Um die Signale der Spezies in jeweils höherer Konzentration zuordnen zu können, wurden zunächst die Spektren in CD₂Cl₂ analysiert. Im ³¹P-NMR-Spektrum besitzt die Spezies in höherer Konzentration zwei Signalsätze, von denen die weiter tieffeldverschobenen Signale aufgespalten sind, während hochfeldverschoben zwei Dubletts sichtbar sind, Abbildung 24.

Im ¹H-NMR-Spektrum sind charakteristische, hochfeldverschobene Peaks für Protonen sichtbar (5,2 und 5,1 ppm), die sich an den Phenylringen befinden, die jeweils an die gegenüberliegenden Rhodiumatome koordinieren. Die ¹H-¹H-COSY-NMR-Messung bestätigt die im Festkörper gefundene Phenyl-Phenyl-verbrückte Struktur, Abbildung 25 sowie Abbildung 26.

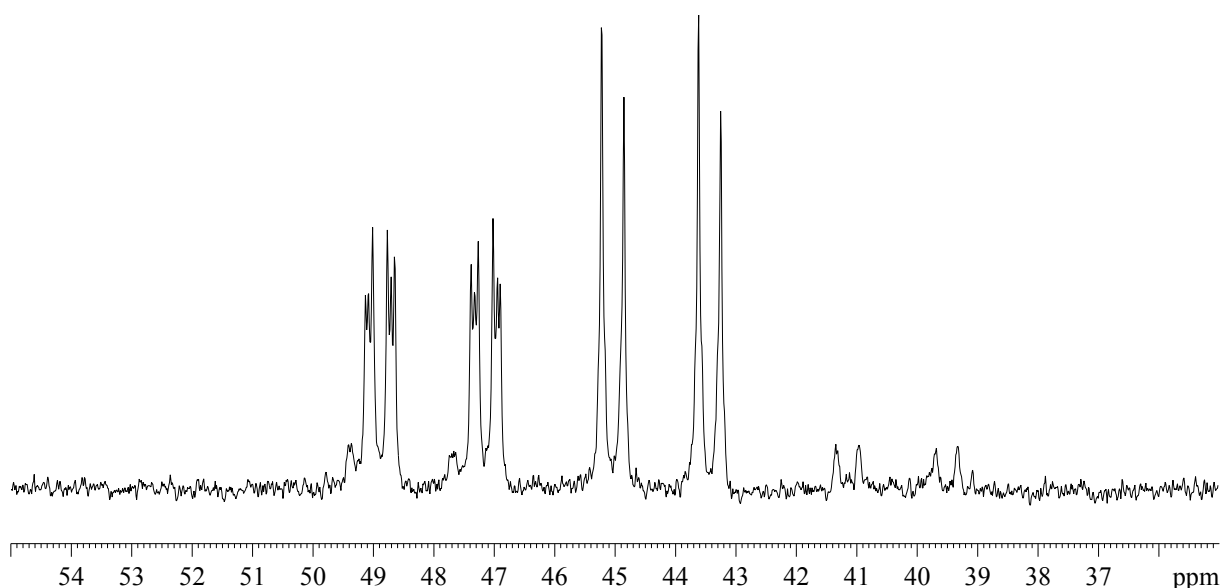


Abbildung 24: ³¹P {¹H}-NMR-Spektrum des [Rh(BINAP)]₂(BF₄)₂ in CD₂Cl₂. Die Signale des in geringerer Konzentration vorliegenden diastereomeren Dimers werden im Bereich der weiter tieffeldverschobenen Peaks von denen des überwiegenden Dimers überlagert.

Für die in geringerer Konzentration vorliegende Spezies ergibt sich in CF₃CD₂OD aus dem ¹H-¹H-COSY-NMR-Spektrum ebenfalls die dimere Struktur eines Phenyl-Phenyl-verbrückten Dimers, Abbildung 27. Die Zuordnung der Protonen entspricht dabei exakt der des überschüssigen Dimers. Bei dieser Spezies handelt es sich daher höchstwahrscheinlich um die diastereomere Form der ersten Spezies.

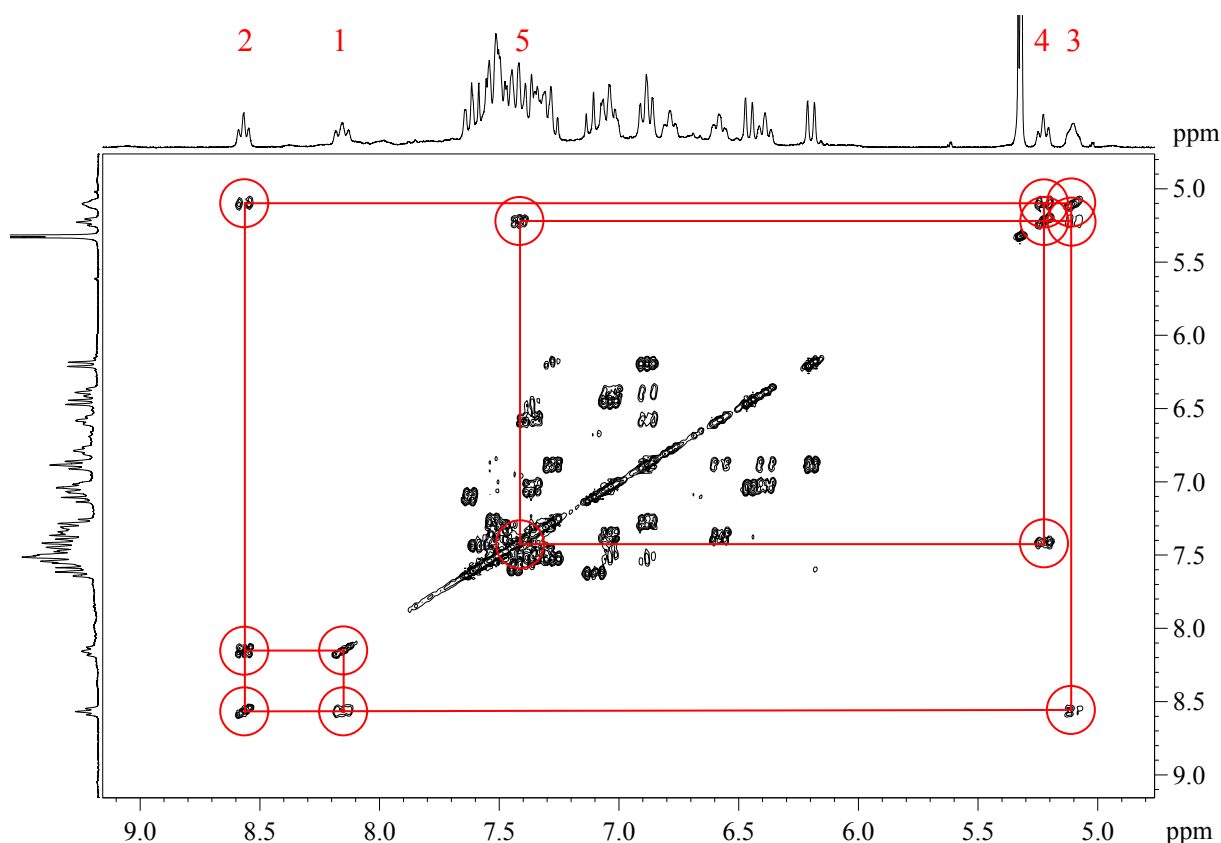


Abbildung 25: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum des $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{BF}_4)_2$ in CD_2Cl_2 . Die Protonen der Aromatenbrücke des überschüssigen Diastereomers sind eingekreist und entsprechen der Nummerierung in Abbildung 26.

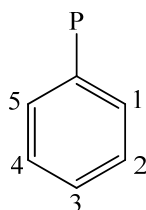


Abbildung 26: Nummerierung der Protonen des verbrückenden Phenylrings in den vermutlich diastereomeren Formen des $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{BF}_4)_2$.

Die chemischen Verschiebungen auf der ^{103}Rh -NMR-Skala der beiden vermutlich diastereomeren Spezies unterscheiden sich nicht sehr stark voneinander (-382 sowie -345 ppm), Abbildung 28.

Der Vergleich mit den entsprechenden Werten für die DIPAMP-Dimere zeigt jedoch, dass die chemischen Verschiebungen in einem ganz anderen Bereich auf der ^{103}Rh -NMR-Skala liegen (-837 bis -766 ppm, vgl. Abbildung 22). Diese Differenz resultiert insbesondere aus den unterschiedlichen Ringgrößen der beiden Liganden. Für die jeweiligen NBD- bzw. MeOH-Komplexe wird eine ähnliche Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den Liganden DIPAMP und BINAP gefunden.^[i]

[i] Vgl. δ_{Rh} : $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ mit PP = DIPAMP: -303 ppm, PP = BINAP: -16 ppm; $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ mit PP = DIPAMP: -38 ppm, PP = BINAP: 327 ppm.

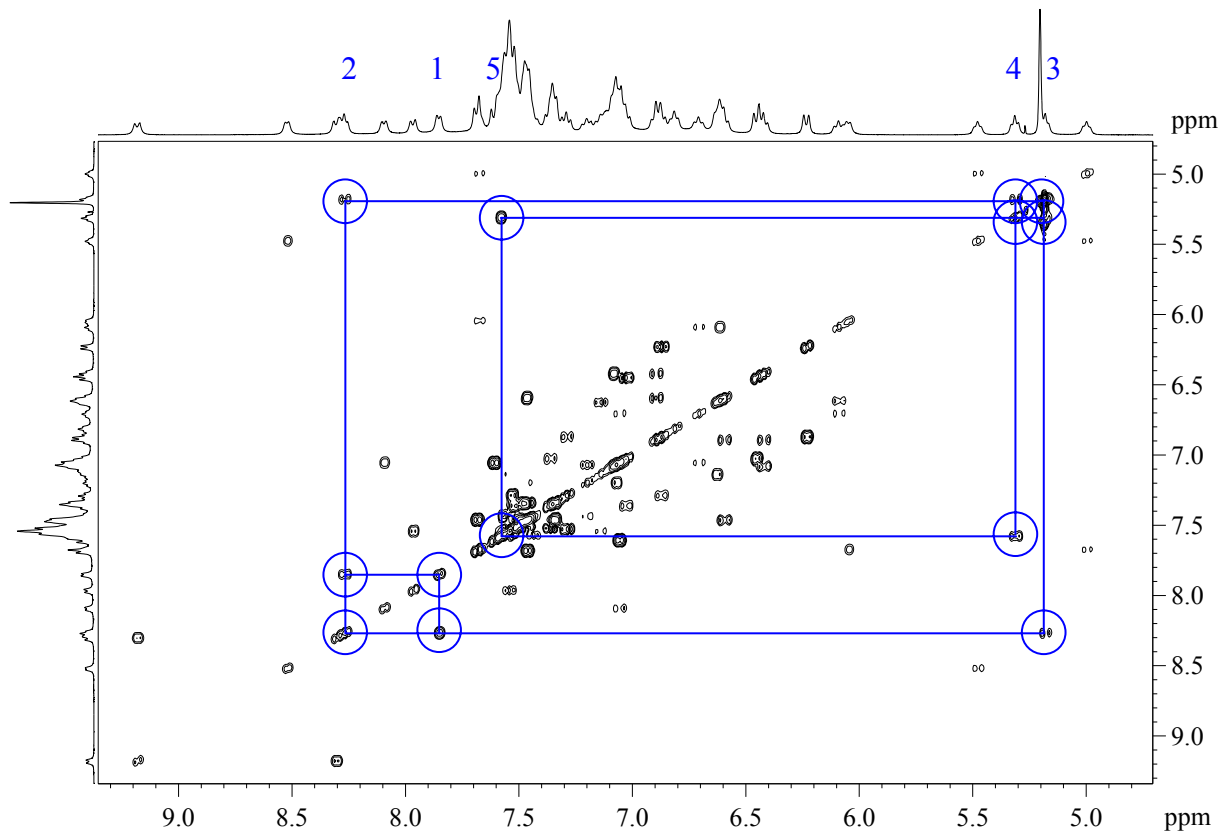


Abbildung 27: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von Einkristallen des $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{BF}_4)_2$ in $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$. Die Protonen der Aromatenbrücke des unterschüssigen Diastereomers sind eingekreist und entsprechen der Nummerierung in Abbildung 26.

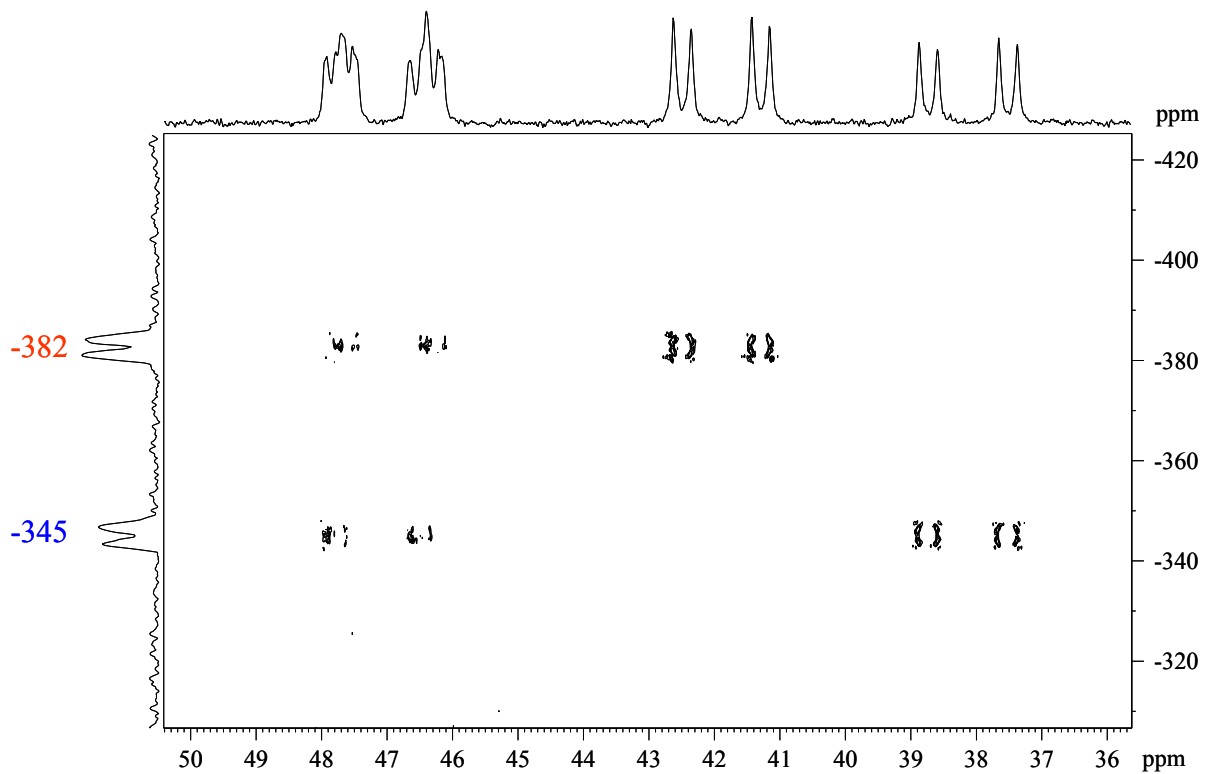


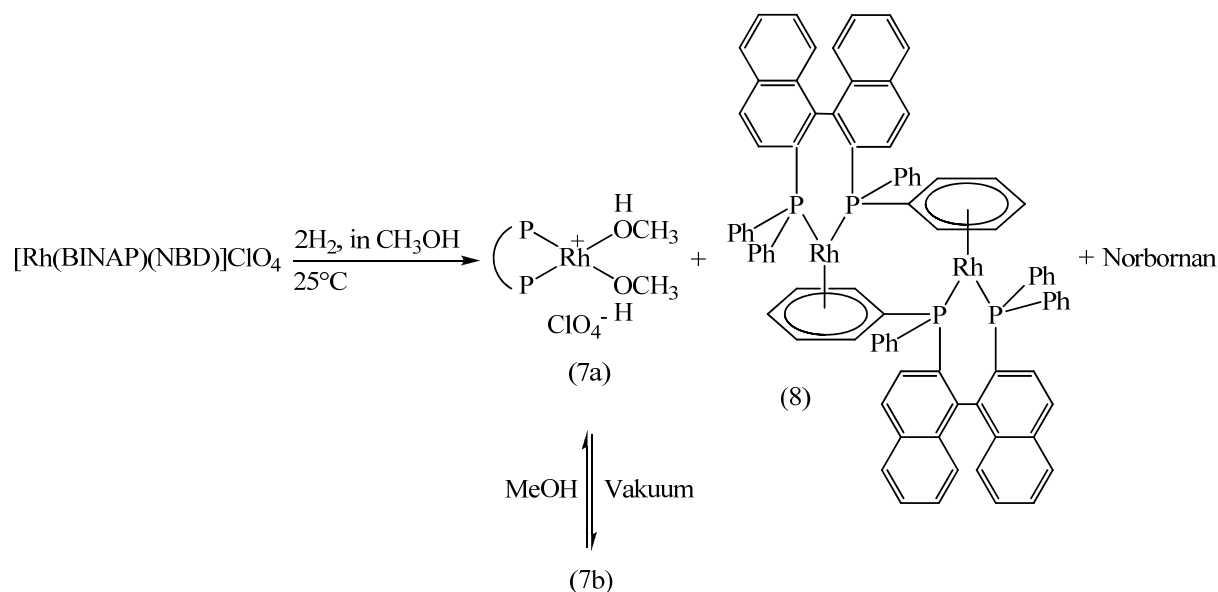
Abbildung 28: ^{31}P - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR des $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{BF}_4)]_2$ in $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$.

NMR-Messungen bei tiefer Temperatur analog zu den Betrachtungen für den Liganden DIPAMP wurden nicht durchgeführt, sodass keine Aussage darüber getroffen werden kann, welche der beiden in Lösung gefundenen Spezies dem *rac*-Diastereomer aus der Röntgenkristallstruktur zuzuordnen ist.

Aus dem Vergleich der NMR-Spektren zwischen den Dimeren des DIPAMP bzw. des BINAP in den verschiedenen koordinierenden Lösungsmitteln kann geschlossen werden, dass die Stabilität des DIPAMP-Dimers höher sein muss als die des BINAP-Dimers. Während z.B. das DIPAMP-Dimer immer in Lösung vorliegt (in koordinierenden Lösungsmitteln neben dem entsprechenden Solvenskomplex), liegt das Gleichgewicht zwischen Solvenskomplex (außer in TFE) und Dimer bei Konzentrationsverhältnissen, die für NMR-spektroskopische Untersuchungen gängig sind, für BINAP vollständig auf Seiten des Solvenskomplexes.

Im Folgenden soll kurz zu den von Noyori und Mitarbeitern in Ref. [44b] publizierten Ergebnissen Stellung genommen werden, welche sich ebenfalls mit der eben diskutierten Problematik von BINAP-Komplexen befasst. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen NMR-Daten zeigen deutliche Abweichungen von den Daten für die Rh/BINAP-Komplexe mit ClO_4^- als Anion, die von Noyori *et al.* ermittelt wurden.

Ref. [44b] beschreibt die Hydrierung des $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{ClO}_4$ in MeOH, die zur Bildung des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{ClO}_4$ (in Ref. [44b] als (7a) bezeichnet) sowie einer weiteren MeOH-unlöslichen, braunen, kristallinen Spezies (8) im Verhältnis 9:1 führt. Komplex (8) wird von Noyori *et al.* als aromatenverbrücktes Dimer postuliert. Der „MeOH-freie“ Solvenskomplex, der durch Entfernen des MeOH aus (7a) im Vakuum gebildet wurde, wird als (7b) bezeichnet, Schema 4.



Schema 4: Reaktionsschema für die Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in MeOH nach Noyori *et al.*^[44b]

Nach meinen Erkenntnissen sollte es sich beim als (7a) beschriebenen Komplex tatsächlich um den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{ClO}_4$ handeln. Die ^{31}P -NMR-Daten für (7a) in CD_3OD stimmen sehr gut mit denen von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$, vgl. Abbildung 15, überein (δ 53,1 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 206$ Hz, Ref. [44b] gegenüber δ 54,4 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 205,8$ Hz, diese Arbeit).

Die ^1H -NMR-Daten für (7a) sind jedoch in CD_2Cl_2 angegeben. In diesem Lösungsmittel liegt der Solvenskomplex allerdings gar nicht als monomere, sondern als dimere Spezies vor, wie

in diesem Kapitel gezeigt wurde. Die von Noyori *et al.* angegebenen ^1H -NMR-Daten weichen dennoch deutlich von den Daten ab, die für das aromatenverbrückte Dimer $[\text{Rh}(\text{BINAP})_2(\text{BF}_4)_2]$ gefundenen wurden. Im Gegensatz dazu sollte der in Ref. [44b] als (7b) gekennzeichnete Komplex dem Dimer $[\text{Rh}(\text{BINAP})_2(\text{ClO}_4)_2]$ entsprechen. Dafür spricht, dass die für (7b) angegebenen ^1H -NMR-Daten in CD_2Cl_2 denen von (7a) ähneln (abgesehen davon, dass (7b) keine MeOH-Signale aufweist).

Die von Noyori *et al.* als aromatenverbrücktes Dimer beschriebene Substanz (8) kann daher nicht das Dimer sein. Das tatsächliche Dimer ist zum einen MeOH-löslich. Zum anderen wurde in diesem Kapitel beschrieben, dass bei der Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in MeOH ausschließlich der MeOH-Solvenskomplex gebildet wird und nicht gleichzeitig auch das Dimer. ^{31}P -NMR-Daten waren für (8) leider nicht angegeben, sodass die chemische Beschaffenheit von (8) nur vermutet werden kann. Wahrscheinlich ist, dass (8) dem von Saito *et al.* beschriebenen und in MeOH sehr schwer löslichen Dreikernkomplex mit zweifacher μ_3 -Hydroxyverbrückung entspricht, der sich durch Spuren von Wasser im System durchaus gebildet haben kann,^[53] siehe auch Kapitel 4.2.1.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der fehlenden Übereinstimmung zwischen den in dieser Arbeit gewonnenen und den von Noyori und Mitarbeitern publizierten Ergebnissen könnte jedoch auch in einem sehr ausgeprägten Anioneneffekt bestehen (ClO_4^- gegenüber BF_4^-) sofern die Zuordnungen in Ref. [44b] korrekt sind.

3.4 Zusammenfassung

Das aromatenverbrückten Dimer $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^{2+}$ wurde ausführlich NMR-spektroskopisch charakterisiert. Mittels Tieftemperatur-NMR-Messungen in CD_2Cl_2 konnte die im Kristall gefundene Struktur des Phenyl-Phenyl-verbrückten Dimers wiedergefunden werden. Bei Temperaturen von über 0°C liegt diese Phenyl-Phenyl-verbrückte Spezies in CD_2Cl_2 im Gleichgewicht mit einem analogen Phenyl-*o*-Anisyl-verbrückten Komplex vor, dessen Struktur durch Auswertung entsprechender ^1H - ^1H -COSY-NMR- und ^{103}Rh -Messungen aufgeklärt wurde.

Überraschenderweise werden durch die Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ in den koordinierenden Lösungsmitteln MeOH, EtOH, i PrOH, Propylencarbonat und Aceton keine reinen Solvenskomplexe erhalten. Stattdessen befinden sich die jeweils gebildeten Solvenskomplexe im Gleichgewicht mit den beiden unterschiedlich aromatenverbrückten Dimeren des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^{2+}$. In TFE und THF werden jeweils ausschließlich die beiden Dimere in Lösung gefunden. Diese Befunde sprechen für eine relativ hohe Stabilität des aromatenverbrückten Dimers $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]^{2+}$ gegenüber den entsprechenden Solvenskomplexen $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$.

Für das entsprechende Analogon des BINAP konnte erstmals durch Röntgenkristallstrukturanalyse die dimere Struktur belegt werden. In den Lösungsmitteln CD_2Cl_2 sowie $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$ wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, dass durch Gleichgewichtseinstellung vermutlich zwei diastereomere Formen des Dimers in Lösung (in CD_2Cl_2 im Verhältnis 9:1 bzw. in $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$ 56:44) vorliegen.

4 Reaktionen von Solvenskomplexen mit Additiven

4.1 Einleitung

Die hohe Reaktivität der in Kapitel 2 beschriebenen Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ impliziert die Möglichkeit, dass diese mit verschiedenen Additiven reagieren können.

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde von Halpern und Mitarbeitern die Bildung eines Dreikernkomplexes durch den Zusatz von Basen wie NEt_3 beschrieben^[42] und in Ref. [48] diese Methodik zur Darstellung weiterer Dreikernkomplexe angewendet.

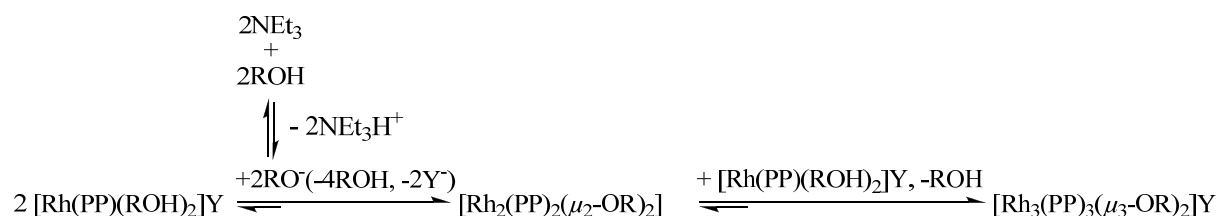
Neben diesen strukturellen Befunden gibt es weitere Ergebnisse, die einen Einfluss der Base NEt_3 auf enantioselektive Katalysen beschreiben. Bereits in den ersten Publikationen zur asymmetrischen Hydrierung mit einzähnigen Phosphanen bzw. chelatisierenden Bisphosphanen wurde der Einfluss auf die Enantioselektivität untersucht.

- “Rhodium complexes of the type RhL_3Cl_3 (L=tertiary phosphane) can be converted into active homogeneous hydrogenation catalysts by dissolving in a benzene-ethanole solvent system containing *triethylamine* [...] and pressurizing with hydrogen gas ...”^[66b]
- “The optical induction in the catalytic reduction was first studied using atropic acid, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})\text{C}=\text{CH}_2$, as the substrate. The highest optical yield (64%) was observed when some *triethylamine* was added to the medium.”^[86]
- “Asymmetric hydrogenation of itaconic acid catalyzed by neutral and cationic rhodium(I) complexes with a chiral pyrrolidinodiphosphine, BPPM, was carried out to give (*S*)-(-)-methylsuccinic acid with 90-92% *ee* in excellent yield. Enantioselectivity of the reaction was found to depend upon the amounts of *triethylamine* added.”^[87]
- “The most interesting feature is that the stereochemistry of product is sensitive to added $[\text{NEt}_3]$...” (Eine Inversion der Selektivität wird beobachtet.)^[88]

Bis heute lässt sich Literatur finden, die den Zusatz der Base NEt_3 beschreibt, so z.B. in der Keton- und Aminoketonhydrierung mit Rh-Katalysatoren.^[89,90]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Problematik der Dreikernkomplexbildung sowie der Einfluss der Dreikernkomplexe auf die katalytische Aktivität systematisch untersucht werden.

Eine Reaktionssequenz für die Bildung des Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]^+$ ist von Saito und Mitarbeitern vorgeschlagen worden.^[53] In Schema 5 ist eine verallgemeinerte Sequenz dargestellt.



Schema 5: Dreikernkomplexbildung in Anlehnung an Saito *et al.*^[53] mit R = H, Me; Y = Anion.

Formal wird durch die zugegebene Base ein Anion generiert, welches zunächst die μ_2 - und später die μ_3 -Verbrückung zwischen den Rhodiumatomen herstellt. Von den Dimeren

$[\text{Rh}_2(\text{PP})_2(\mu_2\text{-OR})_2]$ sind bisher erst sehr wenige in der Literatur beschrieben, z.B. $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-OH})_2]$, $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-OMe})_2]$ oder $[\text{Rh}_2(\text{DPPE})_2(\mu_2\text{-OH})_2]$.^[29a,33]

Da Substrate selbst auch basische Eigenschaften aufweisen können, wurde dieser mögliche – aber bisher nie in Betracht gezogene – Einfluss ebenfalls untersucht.

Neben basischen Additiven sind in der Literatur auch saure Additive beschrieben. Zhang *et al.* haben z.B. die Zugabe von HBF_4 zur Hydrierung einer pyridylsubstituierten β -Aminosäure mit der Vermutung publiziert, dass der Effekt der Säure in der Protonierung des Pyridyl-Stickstoffs liegt, der dann wiederum nicht den Katalysator blockieren kann.^[91] Auch in der von Lautens *et al.* erstmals beschriebenen asymmetrischen Ringöffnung von Oxabenzonornadienen mit Rh/Bisphosphan-Systemen wird gelegentlich eine Verbesserung von Ausbeuten und Enantioselektivitäten mit aliphatischen Aminen als Nukleophile durch protische Additive beschrieben.^[22h] Die Ursache für die Notwendigkeit protischer Additive wird ebenfalls darin gesehen, dass eine Katalysatorvergiftung verhindert wird.

Selbst der Schlüsselschritt der großtechnischen Synthese von Metolachlor – einer asymmetrische Hydrierung unter Verwendung eines Iridium-Katalysators – wird unter Zugabe einer Säure durchgeführt.^[8]

Die eigentlichen chemischen Hintergründe in den genannten Beispielen werden allerdings meist wenig verstanden. Deshalb sollten auch zu Säuren als Additiven am Beispiel der asymmetrischen Hydrierung Untersuchungen durchgeführt werden.

Es ist hinlänglich beschrieben und auch eigene Ergebnisse belegen dies,^[i] dass die bei der Synthese prochiraler Olefine (Dehydroaminosäurevorstufen) verwendeten Salze (Halogenide der Alkalimetalle wie NaCl) bei der Aufarbeitung oft nicht vollständig aus den Substraten entfernt werden. Eine Übersicht über bekannte Halogeneffekte in der Übergangsmetallkatalyse findet sich in Ref. [92].

Um zu überprüfen, welchen Einfluss solche Halogenidionen als Additive auf die Aktivität asymmetrischer Hydrierungen haben, wurden außerdem Solvenskomplexe $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ mit entsprechenden Salzen versetzt. Aus der Analogie zu basischen Additiven,^[42b,48,53] kann die Bildung von Dreikernkomplexen vermutet werden, in denen als μ -verbrückende Anionen Halogenide eingebaut sind.^[ii] Dreikernkomplexe des Typs $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-X})_2]\text{Anion}$ (X = Halogenid) sind in der Literatur bisher allerdings nicht beschrieben und aus sterischen Gründen auch kaum zu erwarten.^[53] Die aus der Literatur hinlänglich beschriebenen neutralen Zweikernkomplexe des Typs $[\text{Rh}_2(\text{PP})_2(\mu_2\text{-X})_2]$ stellen jedoch nach Schema 5 Intermediate in der Sequenz zur Bildung der Dreikernkomplexe dar, und könnten daher eine „sterische Alternative“ sein.

[i] So ergab die Analyse des prochiralen Olefins (*Z*)- β -(*N*-Acetyl)aminocrotonsäuremethylesters,^[124] dass sich in 1 mmol Substrat etwa 0,005 mmol Cl⁻ befinden.

[ii] Im Gegensatz zu basischen Additiven liegt bei Verwendung von z.B. Alkalimetallsalzen das entsprechende Anion bereits in Lösung vor und muss nicht erst durch den Zusatz einer Base generiert werden.

4.2 Basische Additive

4.2.1 Neue Rhodium-Dreikernkomplexe mit μ_3 -Methoxy- bzw. μ_3 -Hydroxyverbrückung

In Fortführung der Arbeiten aus der Diplomarbeit konnten über die bewährte Methode der Zugabe von NEt_3 auf den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ zwei weitere Dreikernkomplexe isoliert werden: $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, Abbildung 29 und Abbildung 30.^[93]

Die Synthese des μ_3 -hydroxyverbrückten Trimers $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ gelang gezielt in Lösungsmitteln wie EtOH, i PrOH, THF oder Aceton. Durch formale Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittelmolekül verbleibt ein Anion, das aufgrund seines sterischen Anspruchs nicht als μ -verbrückendes Anion in den Dreikernkomplex eingebaut werden sollte.^[i] Durch die Zugabe eines $\text{H}_2\text{O}/\text{NEt}_3$ -Gemisches auf den jeweils frisch hergestellten Solvenskomplex bildete sich schließlich der gewünschte Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$.

Erstaunlich ist, dass im Falle des Me-DuPHOS aus MeOH sowohl $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$ als auch $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ isoliert wurden,^[48] obwohl der Versuch mehrfach mit sehr großer Sorgfalt bezüglich der Wasserfreiheit der Substanzen und Glasgeräte wiederholt wurde. Diese Beobachtung spricht für eine besonders hohe Stabilität dieses Me-DuPHOS-Dreikernkomplexes mit μ_3 -Hydroxyverbrückung.^[ii]

Außerdem zeichnen sich die Dreikernkomplexe durch eine sehr hohe Bildungstendenz und Stabilität aus. Bei der Zugabe von NEt_3 auf Solvenskomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{BF}_4$ wird augenblicklich die Bildung eines Niederschlags beobachtet. In Lösung sind die Dreikernkomplexe über einen langen Zeitraum und als Feststoffe an der Luft relativ stabil. Nach der Zugabe von NEt_3 zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich Dreikernkomplex-Signale beobachtet. Selbst nach Wochen war kein aus dem Gleichgewicht zu erwartender Solvenskomplex detektierbar. Der Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, welcher der Luft als Feststoff ca. 10 Tage ausgesetzt war, zeigte im anschließend vermessenen ^{31}P -NMR-Spektrum Signale von zwei Spezies: das Dublett des Dreikernkomplexes sowie ein Singulett bei 31 ppm (vermutlich von einer oxidierten Form des Dreikernkomplexes^[iii]) mit einem Integralverhältnis von Trimer:Oxid = 70:30.

[i] Es wurde für EtOH dabei NMR-spektroskopisch nachgewiesen, dass sich in Lösung kein zusätzlicher Signalsatz eines μ_3 -ethoxy- bzw. μ_3 -ethoxy- μ_3 -hydroxyverbrückten Dreikernkomplexes finden lässt.

[ii] In Ref. [48] sind die ^{31}P -NMR-Daten des $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ fälschlicherweise denen des vermeintlichen $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ zugeordnet. Tatsächlich sind die Signale aller untersuchten $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD nicht sichtbar, da offensichtlich ein sehr schneller Austausch der μ -verbrückenden Anionen erfolgt. Erst in einem aprotischen Lösungsmittel wie CD_2Cl_2 sind alle drei Spezies nebeneinander detektierbar. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden von Saito *et al.*, die für das $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]^+$ beschrieben haben, dass ein nachträglicher H/D-Austausch in der Hydroxybrücke nicht mehr möglich ist, siehe auch Kapitel 1.3.1.^[53]

[iii] Die oxidierte Form des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ ist im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein Singulett bei 37 ppm gekennzeichnet.

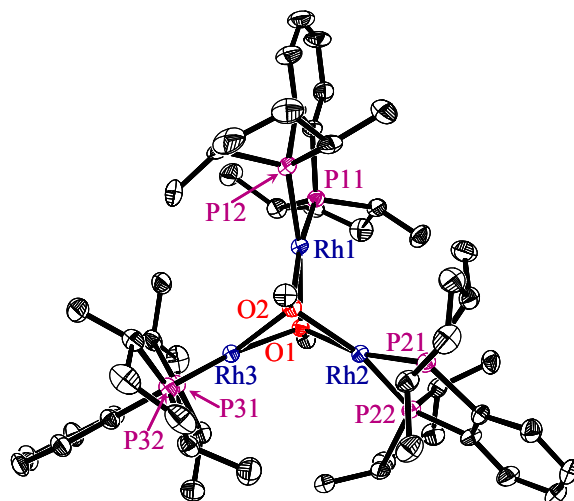


Abbildung 29: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Rh-Rh 3,090-3,145(1);^[i] Rh-P 2,178-2,192(2); Rh-O 2,154-2,173(3); P-Rh-P 83,6-84,5(1); Rh-O-Rh 90,9-93,5(1).

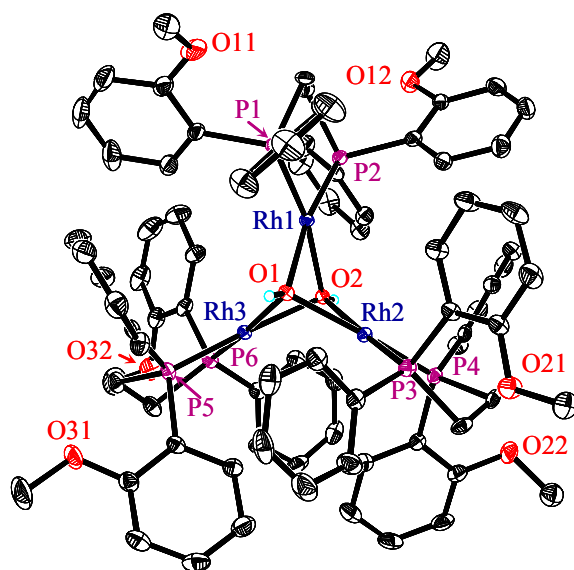


Abbildung 30: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome (abgesehen vom H der OH-Brücke) nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Rh-Rh 2,996-3,051(1); Rh-P 2,173-2,176(2); Rh-O 2,122-2,143(4); P-Rh-P 84,1-84,9(1); Rh-O-Rh 89,3-91,8(2).

[i] Die Rh-Rh-Abstände sind in allen Fällen mit etwa 3 \AA länger als bekannte Rh-Rh-Bindungen,^[94] weshalb nicht von Metall-Clustern gesprochen wird, sondern von Dreikernkomplexen. Die Wechselwirkungen zwischen den Rhodiumatomen sind als schwache metallophile Wechselwirkungen einzustufen.

Die Abstände und Winkel in den beiden Röntgenkristallstrukturen unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der bereits isolierten Dreikernkomplexe.^[i,48]

Für die Rhodium-Trimere des Me-DuPHOS wird jeweils eine Aufweitung des Rh-Rh-Abstands vom μ_3 -Hydroxy- über den gemischt verbrückten zum μ_3 -Methoxy-Dreikernkomplex beobachtet. Dies erklärt sich durch den ansteigenden Raumanspruch der μ -verbrückenden Einheiten. Derselbe Trend gilt für die Rh-P- sowie die Rh-O-Bindungen. Die Bisswinkel^[73] sinken und die Winkel Rh-O-Rh steigen in der Reihenfolge $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4 > [\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4 > [\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$.

Gleichzeitig wird beobachtet, dass der Rh-P-Abstand im Vergleich zu den entsprechenden Diolenkomplexen^[72] etwa 0,1 Å kürzer ist; die Bisswinkel sind dagegen etwa gleich groß. Dieselben Tendenzen werden für die DIPAMP-Dreikernkomplexe gefunden.^[ii]

4.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Dreikernkomplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu den durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierten Komplexen weitere analytische Studien (NMR) zu allen isolierten Dreikernkomplexen durchgeführt.

Im ¹H-NMR-Spektrum ist die chemische Verschiebung der Protonen der Hydroxybrücken (-0,02 ppm für $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ bzw. -0,48 ppm für $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$) charakteristisch. Diese Signale sind nicht in CD₃OD detektierbar. Die Protonen der μ_3 -verbrückenden Methoxygruppen liegen im Falle des Me-DuPHOS bei 4,37 ppm (für den Komplex mit zweifacher μ_3 -Methoxybrücke) bzw. bei 4,43 ppm (für den Komplex mit μ_3 -Methoxy- μ_3 -Hydroxyverbrückung). Die Protonensignale des Liganden Me-DuPHOS in den entsprechenden Dreikernkomplexen wiesen keine Besonderheiten auf.

Die Signale der Protonen der Hydroxybrücken lassen sich für den Liganden DIPAMP ebenfalls bei negativen chemischen Verschiebungen finden (-0,61 ppm für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ bzw. -1,05 für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$; bestätigt durch ¹H-¹⁰³Rh-HMQC-NMR-Messung, Abbildung A12).

Die Protonen der μ_3 -verbrückenden Methoxygruppen liegen für DIPAMP bei 1,84 ppm (für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$) bzw. bei 2,10 ppm (für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$).^[iii] Woher dieser doch recht große Unterschied zum Me-DuPHOS in der chemischen Verschiebung rührt, ist allerdings unklar.

Unter den Signalen des DIPAMP-Liganden fällt ein Signal mit außergewöhnlicher chemischer Verschiebung besonders auf (10,66 für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, 10,45 für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$ sowie 10,05 für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$), welches dem Proton am C-Atom 6 der *o*-Anisylringe zugeordnet werden konnte. Diese ungewöhnliche Tieffeldverschiebung lässt auf einen besonderen Bindungsmodus schließen, der vermutlich in einer agostischen Wechselwirkung dieses Protons des *o*-Anisylrings mit dem Rhodiumatom, an das der Ligand koordiniert ist, besteht, Abbildung 31. Diese Wechselwirkung kann auch als Vorstufe einer Ortho-Metallierung^[95] aufgefasst werden.

[i] Die wichtigsten Abstände und Winkel der bisher isolierten Dreikernkomplexe des DIPAMP und Me-DuPHOS mit μ_3 -Methoxy- bzw. μ_3 -Hydroxyverbrückung sind in Tabelle A3 (Kapitel 7.7) gegenübergestellt.

[ii] Kristalle des $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$ wurden zwar isoliert, waren allerdings nicht für eine röntgenkristallographische Analyse geeignet. Mit Hilfe der NMR-Spektren und über die Analogiebeziehung zum gefundenen Trimer des Me-DuPHOS ließ sich allerdings die Struktur des gemischten Dreikernkomplexes sicher ableiten.

[iii] Ein ähnlicher Wert (1,83 ppm) wird für $[\text{Rh}_3(\text{DPPE})(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ erhalten.

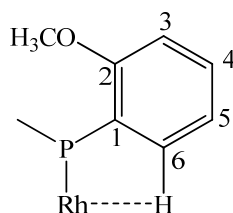


Abbildung 31: Agostische Wechselwirkung des Protons am C-Atom 6 des *o*-Anisylrings mit dem Rh.

Die Kopplung des Protonensignals zum Rh wird ebenfalls im ^1H - ^{103}Rh -HMQC-NMR-Spektrum für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ sowie $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$ beobachtet.^[i]

Die Signale für die C-Atome der μ -verbrückenden Methoxygruppen liegen im ^{13}C -NMR-Spektrum mit 76 ppm (Me-DuPHOS) und 72 ppm (DIPAMP) etwa 20 ppm über der chemischen Verschiebung einer „gewöhnlichen“ Methoxygruppe.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum weisen die Dreikernkomplexe sehr ähnliche chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf (Dubletts für Dreikernkomplexe mit gleicher μ_3 -Verbrückung, zwei Doppeldubletts für solche mit unterschiedlicher μ_3 -Verbrückung^[ii]) wie im Katalysezyklus der asymmetrischen Hydrierung prochiraler Olefine vorkommende Spezies, Tabelle A1. Mit der ^{103}Rh -NMR-Spektroskopie bietet sich daher eine sehr gute Methode, die verschiedenen Komplexe besser zu differenzieren. In Abbildung 32 ist das ^{31}P - ^{103}Rh -HMQC-Spektrum für die Dreikernkomplexe des Me-DuPHOS abgebildet.

Sowohl für Me-DuPHOS als auch für DIPAMP wird tatsächlich eine deutliche Abstufung der chemischen Verschiebungen auf der ^{103}Rh -Skala für die jeweiligen Dreikernkomplexe beobachtet. Von $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ über $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$ zu $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ sinkt die chemische Verschiebung.

Untersuchungen zu μ_3 -verbrückenden Dreikernkomplexen wurden auch mit dem Liganden BINAP durchgeführt. Bei der Zugabe von NEt_3 auf $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ wurde ein brauner Niederschlag erhalten, der nicht wieder in Lösung zu bringen war, auch nicht in der Hitze. NMR-spektroskopische Messungen in CD_2Cl_2 ergaben, dass es sich bei dem gebildeten Komplex um den bereits von Saito *et al.* publizierten Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ handelte. Obwohl wiederum besonders auf Feuchtigkeitsausschluss geachtet wurde, konnte – wie in Ref. [53] festgestellt – kein μ_3 -Methoxy- bzw. gemischter μ_3 -Methoxy- μ_3 -Hydroxy-Dreikernkomplex beobachtet werden.

[i] Im Falle des $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ war die Konzentration dieses Trimers in Lösung vermutlich zu gering, sodass keine Korrelation beobachtet werden konnte.

[ii] Obwohl im Festkörper keine ideale Symmetrie vorliegt, heben sich diese Unterschiede auf der NMR-Zeitskala offensichtlich auf.

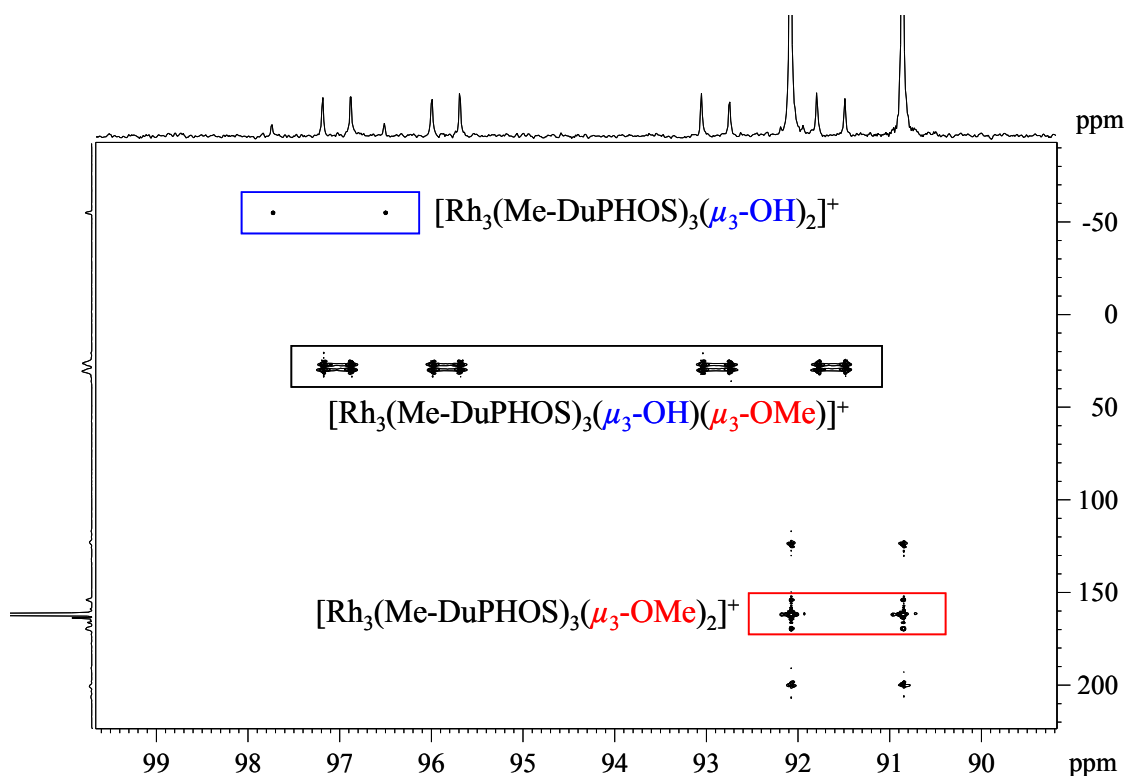


Abbildung 32: ^{31}P - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum der Me-DuPHOS-Dreikernkomplexe $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})_{2-x}(\mu_3\text{-OH})_x]\text{BF}_4$ ($x = 0, 1, 2$) in CD_2Cl_2 .^[i]

4.2.3 Dreikernkomplexe als desaktivierende Spezies in der homogenen Hydrierung

4.2.3.1 Desaktivierung durch basische Additive

Wie bereits einleitend dargestellt, wurden enantioselektive Katalysen in Gegenwart von basischen Additiven wie NEt_3 mehrfach in der Literatur beschrieben.^[66b,86-90] Andererseits wurde der Einfluss, den derartige Additive auf die Aktivität haben können, bisher nicht quantifiziert. Es verwundert daher nicht, dass Dreikernkomplexe, die durch den Zusatz von Base entstehen können, mit wenigen Ausnahmen^[96] kaum als Bestandteil von Katalysezyklen beschrieben sind.

Da die Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ als Reaktion pseudo-nullter Ordnung abläuft (Sättigungskinetik der zugrunde liegenden Michaelis-Menten-Kinetik^[51b,58]), kann sie einfach quantifiziert werden und ist daher geeignet, den Einfluss von Additiven wie NEt_3 auf die Aktivität zu untersuchen.

Abbildung 33 zeigt die Wasserstoffaufnahmekurve für das System (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester/ $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$. Im Vergleich dazu sind analoge Hydrierungen abgebildet, bei denen nach etwa 20% Umsatz des prochiralen Olefins verschiedene Mengen an NEt_3 zugesetzt wurden ($\text{NEt}_3:\text{Rh} = 1$ bis 35).

Die Zugabe der Base^[ii] geht mit einer sofortigen Farbänderung der Reaktionslösung von rot/orange zu rot/braun einher sowie einem Aktivitätsverlust, der umso ausgeprägter ist, je

[i] Das analoge Spektrum der Dreikernkomplexe des DIPAMP-Liganden findet sich im Anhang, Abbildung A13, und zeigt in etwa dieselbe Abstufung in den Rhodiumverschiebungen.

[ii] NEt_3 wurde über eine Spritze durch ein Septum zur Hydrierlösung gegeben.

höher das Verhältnis $\text{NEt}_3:\text{Rh}$. Nach einem sehr kurzen Übergangsbereich wird wieder eine ungefähr konstante Aktivität erhalten, d.h. ein etwa linearer Wasserstoffverbrauch. Aus den Anstiegen der Wasserstoffaufnahmekurven berechnet sich die Minderung der Aktivität zu 15% ($\text{NEt}_3:\text{Rh} = 1$) bis 75% ($\text{NEt}_3:\text{Rh} = 35$), d.h. in letzterem Fall liegen 75% der eingesetzten Rhodiummenge offensichtlich in Form des inaktiven Dreikernkomplexes vor.

Nach Beendigung der Hydrierung sind im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich die typischen Signale des Dreikernkomplexes zu finden sowie Signale des Aromatenkomplexes mit dem Hydrierprodukt, Abbildung A14.^[i,76]

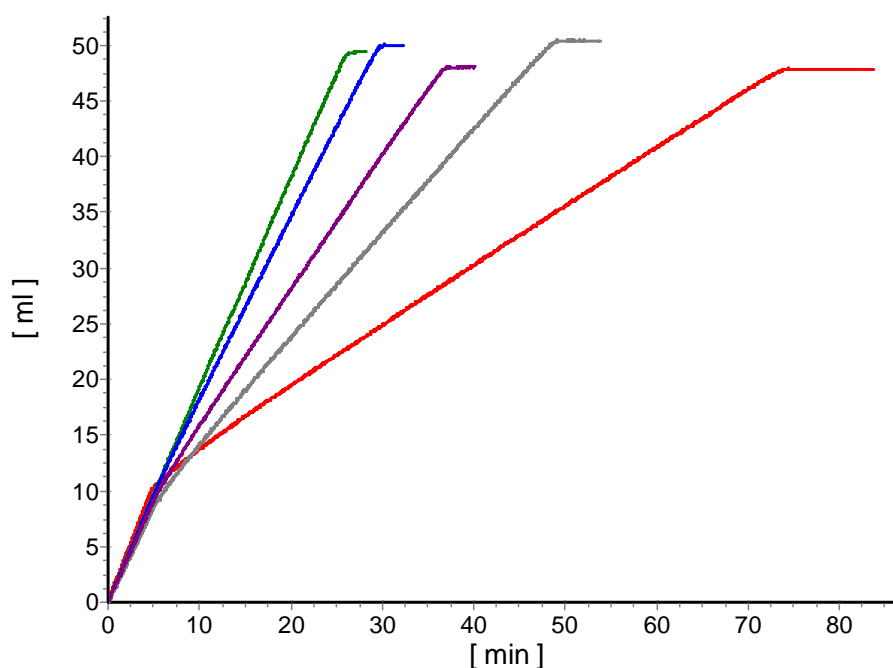


Abbildung 33: Wasserstoffaufnahmekurve für die Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ (grün). Zugabe von NEt_3 zu analogen Hydrierungen nach etwa 20% Umsatz des prochiralen Olefins: blau = 0,01 mmol, violett = 0,05 mmol, grau = 0,1 mmol, rot = 0,35 mmol; 2,0 mmol prochirales Olefin; sonst Standardbedingungen.

Damit konnte erstmals quantitativ belegt werden, dass die sofortige^[iii] Bildung von praktisch nicht hydrieraktiven Dreikernkomplexen – hervorgerufen durch die Zugabe von NEt_3 – durchaus zu einer drastischen Aktivitätsverminderung in asymmetrischen Katalysen führen kann.

4.2.3.2 Desaktivierung durch basische Substrate

Aus den obigen Ergebnissen ergibt sich die interessante Fragestellung, ob prochirale Olefine selbst basisch genug sein können um – ohne zusätzliche basische Additive – die Bildung von Dreikernkomplexen zu induzieren und somit die Aktivität zu vermindern. Zur Überprüfung wurde der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ mit verschiedenen basischen Sub-

[i] Dies wurde durch ^{103}Rh -NMR-Spektroskopie eindeutig gezeigt; $J_{\text{P-Rh}} = 206$ Hz, ^{31}P - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC: $\delta_{\text{Rh}} = -967$ ppm.

[ii] Die abrupte Änderung im Anstieg der Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung eines prochiralen Olefins bei der Zugabe von NEt_3 ist ein weiteres Indiz für die hohe Bildungstendenz, sprich große Stabilität der Dreikernkomplexe.

straten versetzt und die Lösungen im ^{31}P -NMR vermessen. Abbildung 34 zeigt das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum für (*E*)-1-(2-Methyl-3-phenylallyl)piperidin als Substrat. Neben dem Dublett des Dreikernkomplexes findet sich ein weiteres Dublett (δ 73,2 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 205,2$ Hz) vermutlich des Aromatenkomplexes, der durch die Koordination der Phenylgruppe des Substrates an das Rhodium gebildet wird, sowie Signale der eigentlich ausschließlich zu erwartenden diastereomeren Substratkomplexe.

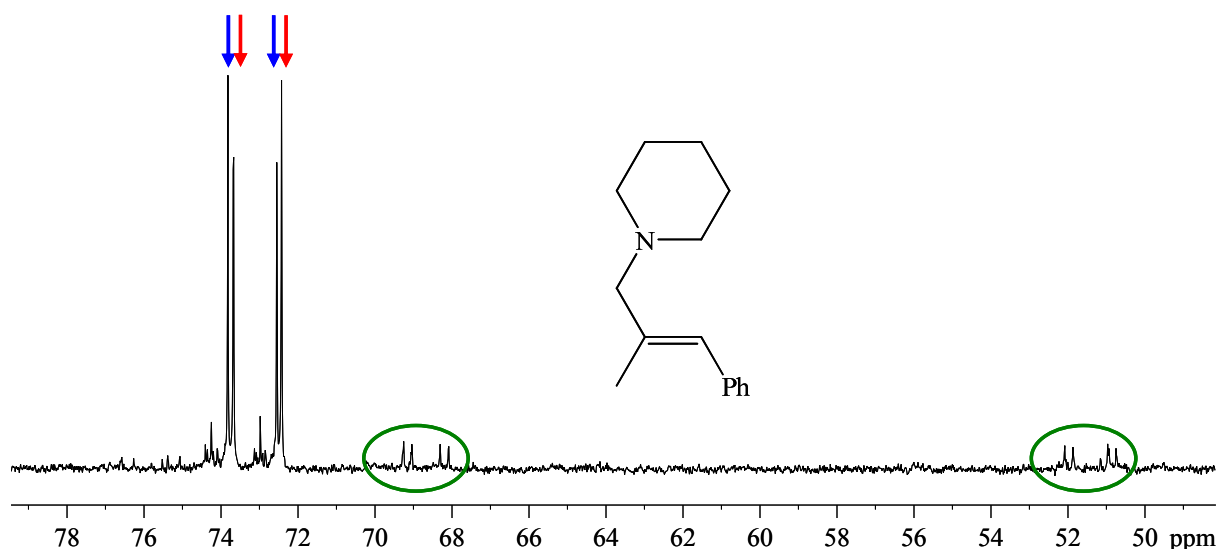


Abbildung 34: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und (*E*)-1-(2-Methyl-3-phenylallyl)piperidin (Rh:Substrat = ca. 1:10). Etwa 40% $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ (rote Pfeile) ^[i] wurden gebildet. Die blauen Pfeile signalisieren das Dublett eines Aromatenkomplexes, grün umrandet sind vermutlich Signale des Substratkomplexes.

Auch andere Olefine – es wurden auch Olefine in die Untersuchungen einbezogen, die nicht prochiral sind – zeigen, dass sich der Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ bildet, wenn sie zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ gegeben werden, Abbildung 35. ^[ii]

Die Hydrierungen der entsprechenden Substrate wurden aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

[i] Es wurden lediglich die Integrale aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum ins Verhältnis gesetzt. Die Anzahl der P-Atome unter den entsprechenden Integralen blieb dabei unberücksichtigt, da die Komplexe nicht in allen Fällen bekannt sind.

[ii] Die entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren für die Substrate 1-(6,6-Dimethylbicyclo-[3.1.1]hept-2-en-3-yl)-*N,N*-dimethylmethanamin, 1-((6,6-Dimethylbicyclo-[3.1.1]hept-2-en-3-yl)methyl)-piperidin, 3-Phenyl-1-piperidino-prop-2-en, 1-Piperidinocyclohex-1-en sowie 3-(*N,N*-Dimethyl-methanamino)1,4,5,6-tetrahydropyridin sind in Abbildung A15 bis Abbildung A19 dargestellt.

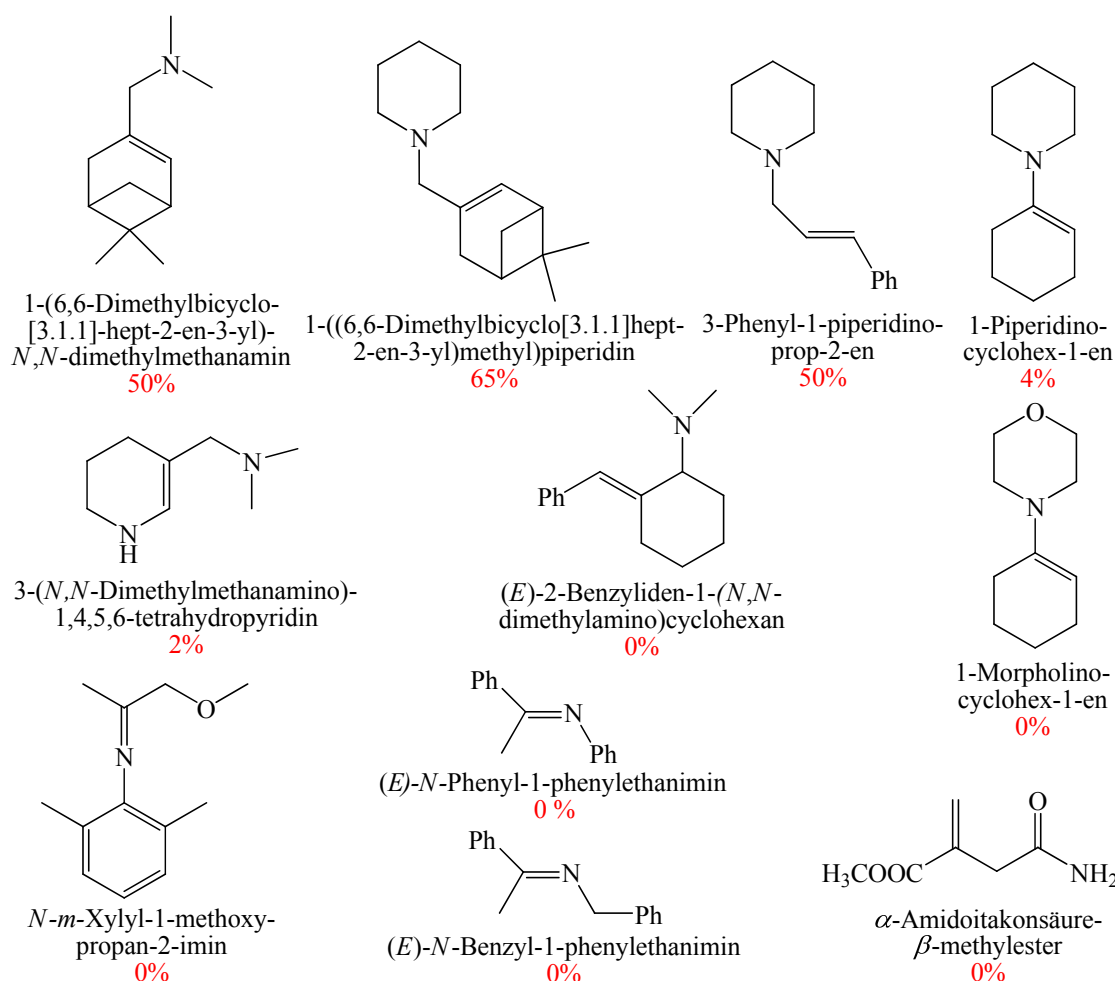


Abbildung 35: Olefine, die hinsichtlich ihres Vermögens zur Bildung von $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ durch Zugabe zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ untersucht wurden. Die Prozentzahl entspricht dem Anteil an gebildetem Dreikernkomplex. Die Substrate wurden von Z. Dai zur Verfügung gestellt.^[97]

4.3 Aktivierung von Rhodium-Dreikernkomplexen mittels saurer Additive

Die sehr stabilen Dreikernkomplexe sind als diolefinfreie Präkatalysatoren für die asymmetrische Hydrierung prinzipiell einsetzbar. Sie zeigen jedoch eine sehr geringe Aktivität.^[48] Eine Erhöhung der Hydriergeschwindigkeit kann durch die Zugabe saurer Additive, wie z.B. HBF_4 ^[i] erreicht werden.

In Abbildung 36 ist ein weiteres Beispiel dargestellt, welches den Aktivitätsgewinn durch den Zusatz von HBF_4 demonstriert.

Unter Verwendung des $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4/\text{HBF}_4$ -Systems ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:100$) wird für die Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester im Rahmen der Reproduzierbarkeit die gleiche Aktivität sowie Enantioselektivität (96% *ee*) erreicht wie mit dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$.^[ii]

[i] BF_4^- ist als Anion bereits im System enthalten.

[ii] Dies steht im Gegensatz zum System $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4/\text{HBF}_4$, mit dem maximal 65% der Aktivität des Solvenskomplexes erreicht wurden.

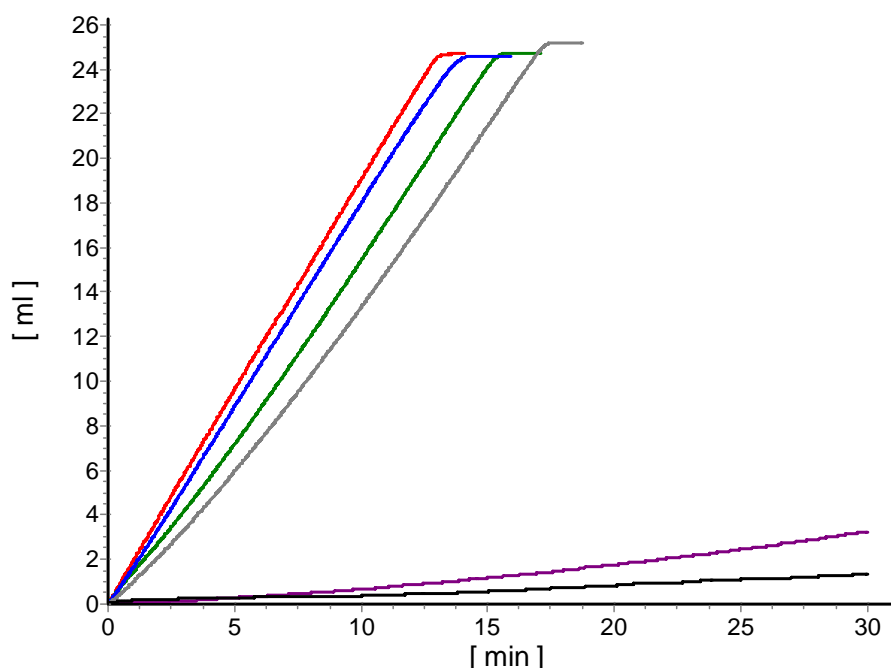
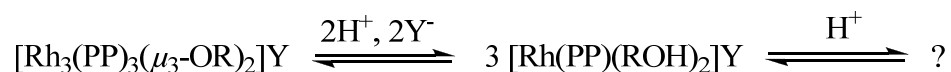


Abbildung 36: Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von (Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit DIPAMP-Komplexen: rot = $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ als Referenz; Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ unter Säurezusatz: blau = $\text{HBF}_4:\text{Rh} = 100$, grün = 30, grau = 10; violett = $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$; schwarz = $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$; sonst Standardbedingungen.

Selbst bei einem Verhältnis von $\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:10$ ist die Aktivität lediglich um etwa 20% erniedrigt. Die Hydrierungen mit dem $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ verlaufen auch bei geringeren Säurezusätzen deutlich schneller als mit dem kommerziell erhältlichen COD-Komplex, vgl. Abbildung 36.

Der Effekt, dass bei der Hydrierung von (Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ die Enantioselektivität im Produkt reproduzierbar sinkt (93% *ee* gegenüber 96% *ee* mit dem Solvenskomplex),^[48] wurde auch für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ festgestellt, allerdings noch ausgeprägter (89% *ee*). Dieses Phänomen konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht aufgeklärt werden.

Formal sollte sich aus dem Dreikernkomplex gemäß Schema 6 der Solvenskomplex durch die Addition von Säure bilden lassen. Die entsprechenden Hydrierversuche bestätigen, dass eine im Rahmen der Reproduzierbarkeit gleiche Aktivität wie mit dem Solvenskomplex (vgl. Abbildung 36) erreichbar ist. Daraus sollte eigentlich folgen, dass aus dem Dreikernkomplex nach Zugabe von Säure der Solvenskomplex vollständig entsteht.



Schema 6: Zu erwartendes pH-abhängiges Gleichgewicht zwischen Dreikernkomplex und Solvenskomplex in ROH (mit R = H, Me und Y z.B. BF_4).

Wird zu einer Lösung aus $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD die Säure HBF_4 ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:3$) gegeben, so ist zunächst zu beobachten, dass sich die Lösung über einen Zeitraum von etwa 2 min entfärbt und am Ende nur noch eine blassgelbe Farbe aufweist.

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen zudem – und bestätigen damit das Ergebnis von Halpern für den Liganden DPPE ^[i] – dass sich nicht der Solvenskomplex bildet, Abbildung 37. Stattdessen weist das Spektrum zwei verbreiterte Signalsätze bei 81 ppm bzw. 74 ppm auf (die Kopplungskonstanten sind nicht bestimmbar), die keinerlei Aufschluss über die Beschaffenheit der in Lösung befindlichen Spezies zulassen.

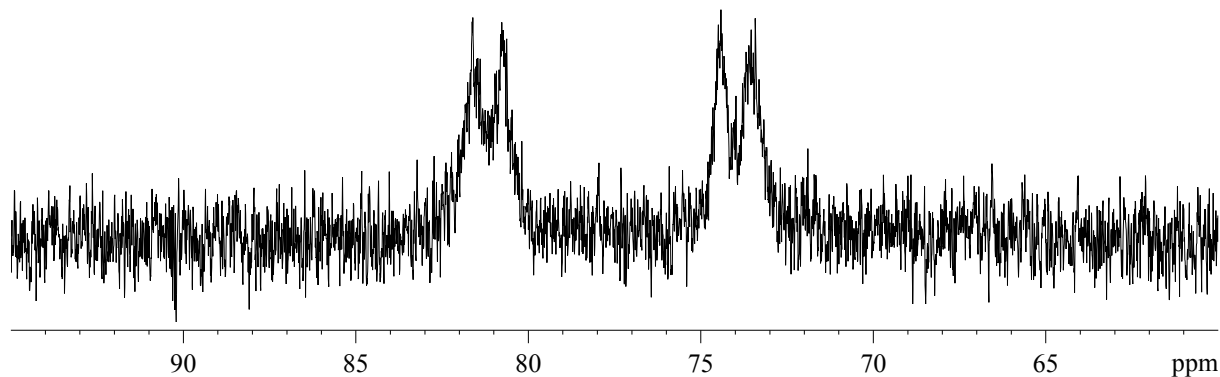


Abbildung 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD mit HBF_4 (Rh: HBF_4 = 1:3).

Interessanterweise wird ein praktisch analoges Spektrum erhalten, wenn HBF_4 auf den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ gegeben wird, Abbildung 38.

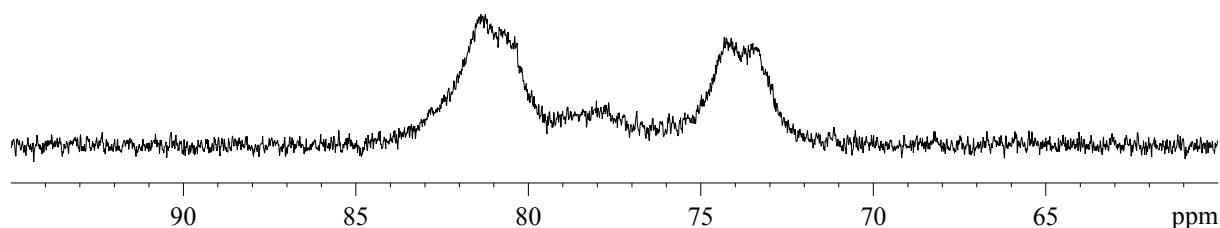


Abbildung 38: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD mit HBF_4 (Rh: HBF_4 = 1:10).

In beiden Spektren ist zusätzlich ein sehr stark verbreitertes Signal zwischen den beiden Signalsätzen bei 81 und 74 ppm sichtbar.

Bei einer unterstöchiometrischen Zugabe von HBF_4 zum Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum die übrigen Signale des Rhodium-Trimers sowie ein verbreitertes Dublett bei etwa 80 ppm mit einer abgeschätzten Kopplungskonstante von etwa 200 Hz, welches möglicherweise dem Solvenskomplex zuzuordnen ist, Abbildung A20.

Ausgehend von Abbildung 38 und Abbildung A20 lässt sich Abbildung 37 offensichtlich so interpretieren, dass bei der Addition der Säure auf den Dreikernkomplex zunächst der Solvenskomplex gebildet, dann jedoch „übertitriert“ wird. Das Gleichgewicht liegt also offenbar auf der Seite der unbekannteren Spezies, Schema 6.

Über Tieftemperatur-NMR-Messungen sollte untersucht werden, ob sich in CD_3OD übersichtlichere Spektren ergeben – wie es z.B. für Lösungen aus dem DIPAMP-Solvenskomplex und Itakonsäuredimethylester ^[98] der Fall ist – um zumindest Vorstellungen von der entstandenen Spezies zu erhalten. Allerdings brächte die entsprechende Messung nur wenige

[i] “When base (OMe^- or a sterically hindered amine such as triethylamine) was added to a methanolic solution of $[\text{Rh}(\text{diphos})]^+$ an irreversible (i.e., not reversed by addition of acid) yellow to red-brown color change was observed, to yield a new species, $[\text{Rh}_3(\text{diphos})_3(\text{OMe})_2]^+ \dots$ ” ^[42]

Erkenntnisse, Abbildung 39. Die Interpretation des Spektrums bei -70°C erlaubt lediglich die Aussage, dass mehr als zwei Spezies in Lösung sein müssen. Rückschlüsse auf die Art der Spezies selbst können nicht gezogen werden.

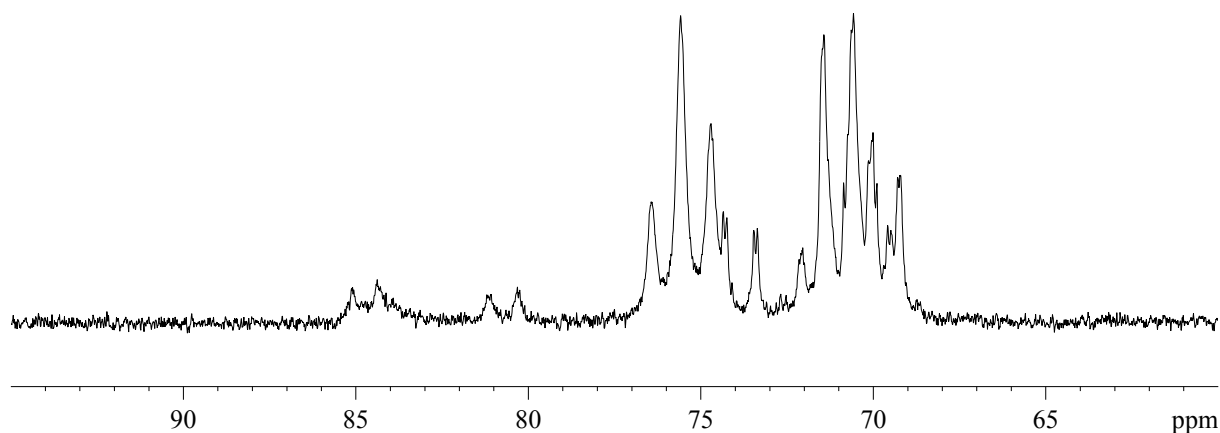


Abbildung 39: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD mit HBF_4 ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:10$) bei -70°C .^[i]

Das NMR-Röhrchen, mit dem die Tieftemperatur-NMR-Untersuchung durchgeführt wurde, wurde nach etwa 30 Tagen erneut bei Raumtemperatur vermessen. Es zeigte sich ein neues Dublett (δ 86,1 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 136,9$ Hz) einer Spezies, die sich offenbar langsam aus der unbekannteren „Säurespezies“ gebildet hat.

Um zu überprüfen, ob mögliche Hydridsignale detektiert werden können, wurde der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ hergestellt, zur Trockene eingedunstet, in CD_2Cl_2 aufgenommen (dabei bilden sich die dimeren Spezies $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$), HBF_4 addiert ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:30$) und die Lösung NMR-spektroskopisch vermessen. Es resultiert ein ähnliches ^{31}P -NMR-Spektrum wie in CD_3OD , Abbildung A21; im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich tatsächlich ein Hydridsignal bei $-19,4$ ppm detektieren, Abbildung A22. Die Signalintensität des Peaks ist allerdings sehr klein und die Lösung nicht über einen längeren Zeitraum haltbar. Für die genaue Charakterisierung der Spezies, die durch Säurezugabe zum Dreikernkomplex bzw. zum Solvenskomplex entsteht, müssen jedoch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

[i] Die ^{31}P -NMR-Spektren der vollständigen Tieftemperatur-Messung sind in Abbildung A23 dargestellt.

4.4 Halogenide als Additive

4.4.1 Erste Beobachtungen

Aus einer Industriekooperation mit der Grünenthal (Aachen) waren in der Arbeitsgruppe sowohl ein prochirales Olefin ((*Z*)-3-[1-(Dimethylamino)-2-methylpent-2-en-3-yl]phenol) sowie dessen Hydrierprodukt (3-[(*2R,3S*)-1-(Dimethylamino)-2-methylpentan-3-yl]phenol) ^[i] verfügbar, die nach der Aufarbeitung noch einen Rest an NaCl enthielten, siehe auch Kapitel 4.1).

Nach der Zugabe des prochiralen Olefins auf den Solvenskomplex [Rh(DIPAMP)(MeOH)₂]BF₄ resultierte ein ³¹P-NMR-Spektrum, das neben den erwarteten Signalen von Substratkomplexen zwei weitere Dubletts aufwies, Abbildung 40.

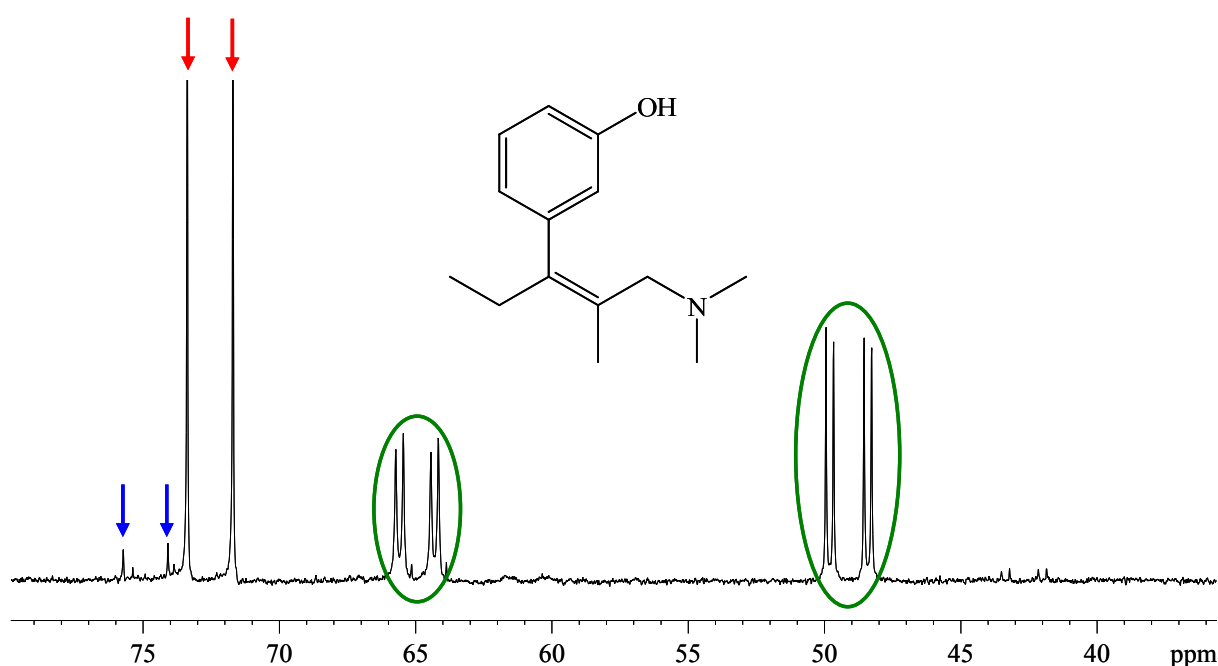


Abbildung 40: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum einer Lösung aus [Rh(DIPAMP)(MeOH)₂]BF₄ und *Z*-3-[1-(Dimethylamino)-2-methylpent-2-en-3-yl]phenol (Rh:Substrat = ca. 1:10). Etwa 34% der Signalintensität (rote Pfeile) entsprechen dem Dublett mit ähnlichen ³¹P-NMR-Daten wie [Rh₃(DIPAMP)₃(μ₃-OMe)₂]BF₄. Die blauen Pfeile signalisieren das Dublett einer weiteren ähnlichen Spezies, grün umrandet sind vermutlich Signale des Substratkomplexes.

Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten waren denen der DIPAMP-Dreikernkomplexe mit μ₃-Hydroxy- bzw. μ₃-Methoxyverbrückung sehr ähnlich. Das ¹H-NMR-Spektrum wies ein charakteristisches, tieffeldverschobenes Signal eines Protons auf, wie es ebenfalls für die bekannten DIPAMP-Dreikernkomplexe mit μ₃-Methoxy- bzw. μ₃-Hydroxyverbrückung beobachtet wurde. Möglicherweise wurde hier also ein bisher nicht be-

[i] Die hydrierte Verbindung (Tapentadol) ist seit dem 21.11.2008 für den amerikanischen Markt zugelassen, die Beantragung erfolgte durch Johnson&Johnson. Tapentadol ist ein bei der Grünenthal entwickeltes orales, zentral wirksames, bei akuten und chronischen Schmerzen einzusetzendes Schmerzmittel. Es ist der erste neuartige Wirkstoff seiner Klasse seit mehr als 25 Jahren. Es hat einen zweifachen Wirkmechanismus, der μ-Opioid-Rezeptor-Agonismus und Noradrenalin-Wiederaufnahme-Hemmung in einem einzigen Molekül kombiniert.^[99]

kannter Dreikernkomplextyp mit μ_3 -Halogenverbrückung generiert. Ein ähnliches Spektrum resultiert mit dem Hydrierprodukt, Abbildung A24.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden gezielt Solvenskomplexe mit Lösungen von Alkali-metallsalzen versetzt.

4.4.2 Me-DuPHOS als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen

4.4.2.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe

Die Zugabe einer methanolischen NaCl-Lösung ^[i] auf den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-DuPHOS})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ führte zur spontanen Bildung eines Niederschlags, der sich nicht mehr in der Hitze auflösen ließ. Der in Aceton- d_6 aufgenommene Niederschlag wies im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dubletts auf (δ 96,8 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 203,1$ Hz bzw. δ 96,5 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 199,6$ Hz), Abbildung 41.

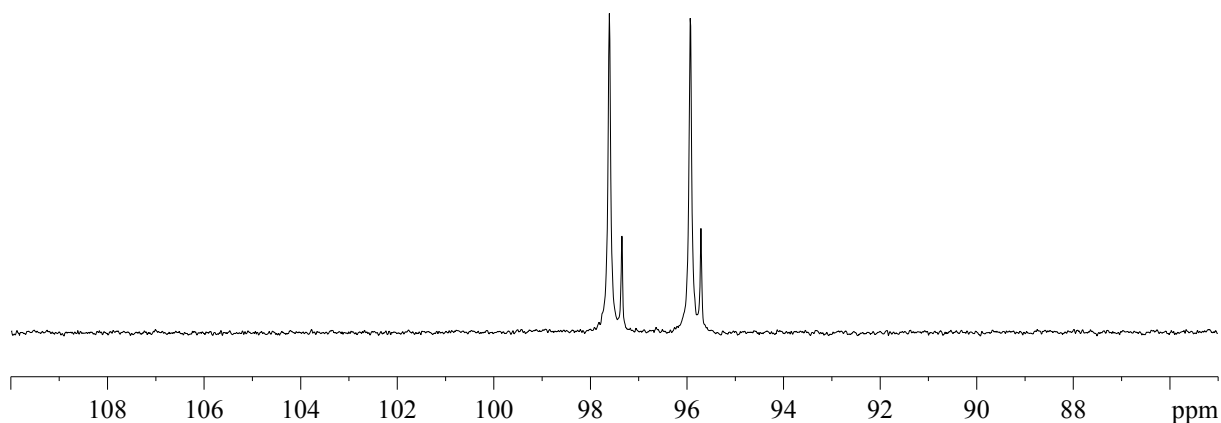


Abbildung 41: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des in Aceton- d_6 aufgenommenen Niederschlags aus $[\text{Rh}(\text{Me-DuPHOS})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und NaCl.^[iii]

Aus einer Dichlormethanolösung des Gemisches konnten durch Überschichten mit Diethylether röntgenfähige Kristalle erhalten werden. Analog zur Struktur der Dreikernkomplexe, die durch Addition basischer Zusätze zum Solvenskomplex erhalten werden, wird auch hier – wie vermutet – ein Dreikernkomplex erhalten, $[\text{Rh}_3(\text{MeDuPHOS})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$, Abbildung 42.

Wichtige Strukturdaten sind denen weiterer Halogen-Mehrkernkomplexe des Me-DuPHOS in Tabelle 9 gegenübergestellt. Für den μ -chloroverbrückten Dreikernkomplex ist durch den erhöhten sterischen Anspruch des Cl eine Aufweitung der Abstände Rh-Rh (3,175 Å gegenüber 3,069-3,090 Å im μ_3 -Hydroxy- bzw. μ_3 -Methoxy-Rhodiumtrimer für den jeweils kürzesten Rh-Rh-Abstand) sowie Rh-X (X = Cl 2,460 gegenüber X = OH, OMe 2,132-2,186 Å) zu beobachten. Der Winkel Rh-Cl-Rh sinkt um etwa $9,5^\circ$ im Vergleich zum Winkel Rh-O-Rh der Trimere mit μ_3 -Methoxy-, μ_3 -Hydroxy- bzw. gemischter Verbrückung auf einen mittleren Wert von $82,0^\circ$. Im Vergleich zu den Diolefinkomplexen ist der Rh-P-Abstand deutlich verkürzt (2,172-2,179 Å gegenüber etwa 2,27 Å (für COD sowie NBD)).^[72]

[i] Die Elementaranalyse einer NaCl-gesättigten MeOH-Lösung ergab, dass sich in 1ml MeOH etwa 6 mg NaCl lösen, was etwa 0,1 mmol entspricht.

[ii] Im ^{31}P -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 liegen beide Spezies praktisch übereinander. Lediglich an einem Peak ist eine kleine Schulter sichtbar.

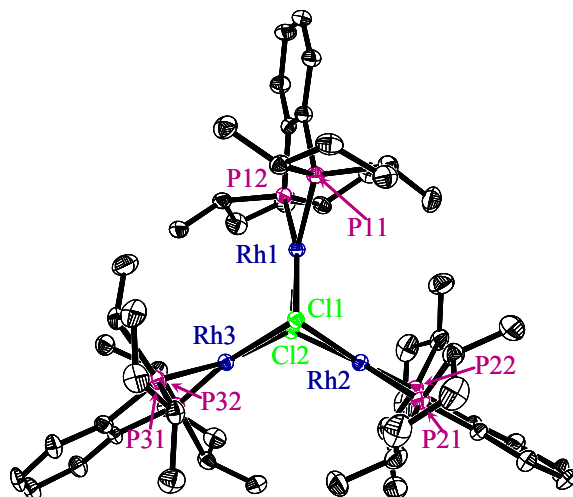
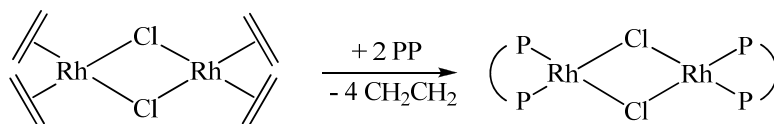


Abbildung 42: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}_3((R,R)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 9.^[i]

Die Bildung des μ_3 -chloroverbrückten Dreikernkomplexes lässt sich ebenfalls mit Schema 5 beschreiben. Im Gegensatz zur Bildung der μ_3 -hydroxy- bzw. μ_3 -methoxyverbrückten Trimeren muss das μ_3 -verbrückende Anion hier allerdings nicht erst gebildet werden. Die postulierte Bildung des Dreikernkomplexes über den neutralen Zweikernkomplex, die in der Literatur hinlänglich bekannten μ -halogenverbrückten Dimere sowie die Beobachtung, dass beide gebildeten Spezies (vgl. Abbildung 41) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich Signale des Liganden aufweisen, legen die Vermutung nahe, dass es sich bei der zweiten, im Unterschuss gebildeten Spezies, Abbildung 41, um den Neutralkomplex $[\text{Rh}_2(\text{Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ handelt. In einer unabhängigen Synthese sollte deshalb dieser μ_2 -chloroverbrückte Zweikernkomplex synthetisiert werden.

4.4.2.2 Unabhängige Synthese des Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$

Entsprechend der in der Literatur beschriebenen Methode sollte sich das Diolefin bzw. das Ethen aus den entsprechenden μ_2 -chloroverbrückten Rhodiumkomplexen durch den Liganden Me-DuPHOS verdrängen lassen, Schema 7.^[29b,34,35]



Schema 7: Schematische Darstellung der Synthese von μ_2 -chloroverbrückten Rhodium/Bisphosphan-Zweikernkomplexen aus $[\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4(\mu_2\text{-Cl})_2]$.

Die Synthese des $[\text{Rh}_2(\text{Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gelang entsprechend Schema 7 mit dem COD-Precursor, Abbildung 43.

[i] Eine Gegenüberstellung wichtiger Strukturdaten aller in dieser Arbeit durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisierten μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexe findet sich in Tabelle A4 (Kapitel 7.7).

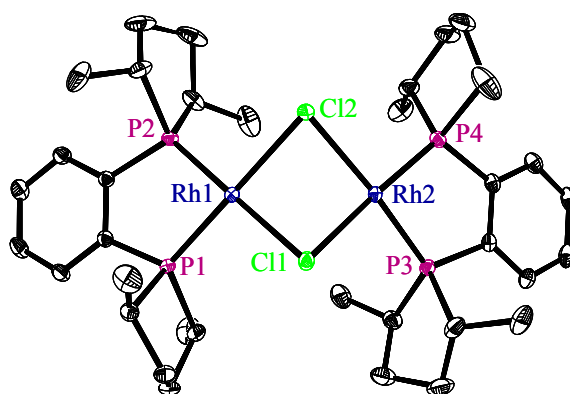


Abbildung 43: Röntgenkristallstruktur des $[\text{Rh}_2((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 9.

Die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalyse (vgl. Tabelle 9) zeigen, dass die Abstände im Rh-P-Cl-Grundgerüst (Rh-Rh, Rh-Cl, Rh-P) nur etwas kürzer als im entsprechenden Dreikernkomplex sind. Der Winkel Rh-Cl-Rh sowie der Bisswinkel P-Rh-P ist etwa genauso groß wie in $[\text{Rh}_3((R,R)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$.

Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten des dargestellten $[\text{Rh}_2(\text{Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ zeigt, dass es sich bei der im Überschuss vorliegenden Spezies aus Abbildung 41 (mit δ 96,5 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 199,6$ Hz) tatsächlich um den Neutralkomplex mit μ -Chloroverbrückung handelt. Bei der Zugabe von NaCl zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-DuPHOS})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ bilden sich also sowohl der Dreikern- als auch der Zweikernkomplex.

Zur wichtigen Fragestellung, ob sich die beiden Mehrkernkomplexe im Gleichgewicht befinden, wurden aus Zeitgründen allerdings keine weiteren systematischen Untersuchungen durchgeführt.^[i]

4.4.2.3 μ -Bromoverbrückte Mehrkernkomplexe

Für die Synthese entsprechender Bromkomplexe des Me-DuPHOS wurde NaBr (gelöst in MeOH^[iii]) auf den Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Me-DuPHOS})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ gegeben. Der dabei resultierende gelbe Niederschlag wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Es konnten Einkristalle sowohl eines neutralen Zweikern- als auch eines kationischen Dreikernkomplexes isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, Abbildung 44.

In Tabelle 9 sind charakteristische Abstände und Winkel denen der entsprechenden Cl-Komplexe gegenübergestellt.

Die μ_3 -Brücken des Dreikernkomplexes liegen fehlgeordnet vor (Besetzung: 0,6 Cl, 0,4 Br). Einzige Quelle für das Cl kann das Lösungsmittel Dichlormethan sein, aus dem umkristallisiert wurde. Leider konnten weder für den einen noch den anderen Komplex eindeutige NMR-Daten gewonnen werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren stets zwei oder mehr Spezies zu detektieren.

[i] Kristallisationsversuche und anschließende NMR-Untersuchung der Mutterlauge scheiterten, da jeweils beide Verbindungen auskristallisierten.

[ii] Die Elementaranalyse einer NaBr-gesättigten MeOH-Lösung ergab, dass sich in 100 μl MeOH etwa 106 mg NaCl lösen, was etwa 1 mmol NaBr entspricht.

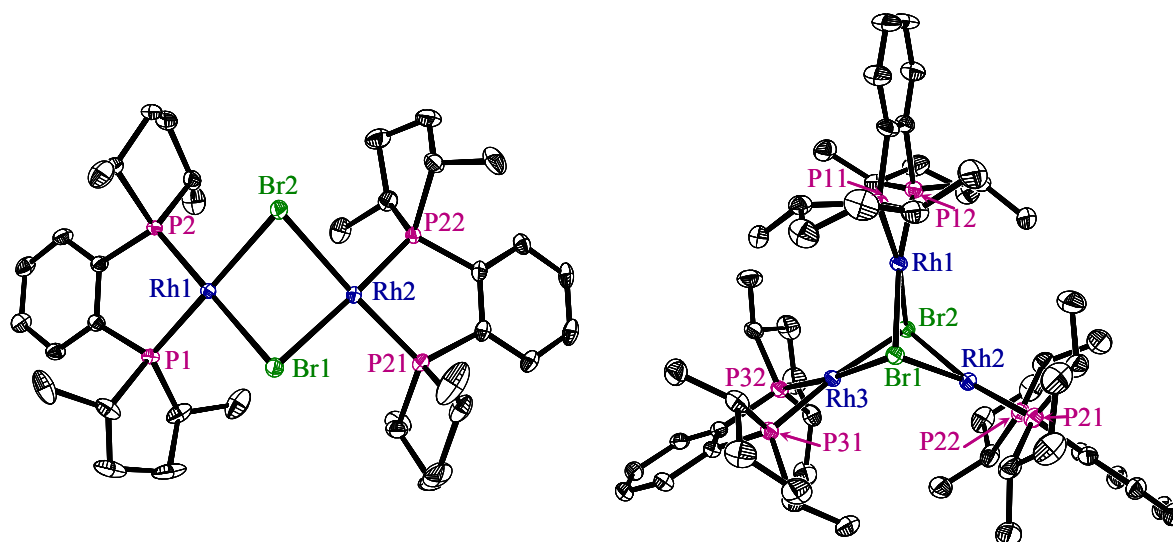


Abbildung 44: Röntgenkristallstruktur des $[\text{Rh}_2((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br}_2)]$ (links) sowie des Kations im $[\text{Rh}_3((R,R)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Br})_{0,8}(\mu_3\text{-Cl})_{1,2}]\text{BF}_4$ [i] (rechts); ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tabelle 9.

Tabelle 9: Ausgewählte Abstände und Winkel der Me-DuPHOS-Halogen-Mehrkernkomplexe (X = Cl, Br).

Komplex	Rh-Rh [\AA]	Rh-X [\AA]	P-Rh-P [$^\circ$]	Rh-X-Rh [$^\circ$]
$[\text{Rh}_3((R,R)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$	3,175- 3,275(1)	2,460- 2,479(1)	84,9-85,7(1)	80,0-83,4(1)
$[\text{Rh}_2((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	3,167(1)	2,414- 2,458(1)	85,6-85,7(1)	80,7-81,5(1)
$[\text{Rh}_3((R,R)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Br})_{0,8}(\mu_3\text{-Cl})_{1,2}]\text{BF}_4$	3,224- 3,274(1)	2,453- 2,571(2)	85,4-85,7(1)	77,6-80,2(1)
$[\text{Rh}_2((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$	3,263(1)	2,526- 2,572(1)	86,0-86,1(1)	79,3-80,0(1)

Die Rh-Rh-Abstände in den Br-Komplexen sind durch den größeren Raumananspruch des Br gegenüber den Cl-Komplexen um jeweils etwa 0,1 \AA aufgeweitet. Gleichzeitig steigt auch der Rh-Br-Abstand im Vergleich zum Rh-Cl-Abstand, während sich die Bisswinkel sowie die Winkel Rh-Cl-Rh bzw. Rh-Br-Rh praktisch nicht unterscheiden.

[i] Abgebildet ist nur eine der vier möglichen Besetzungen.

4.4.3 Et-DuPHOS als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen

4.4.3.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe

Im Gegensatz zum Me-DuPHOS führt im Fall des Et-DuPHOS die Zugabe von NaCl zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ nur zu einem einzigen Produkt. Der zunächst voluminöse Niederschlag kristallisierte über Nacht, wobei gelbe Kristalle des Neutralkomplexes $[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ isoliert wurden, Abbildung 45.

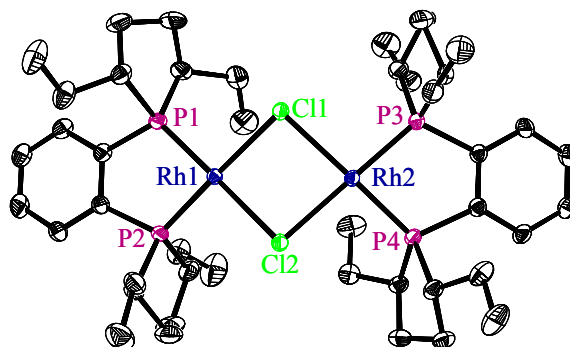


Abbildung 45: Röntgenkristallstruktur des $[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Rh-Rh 3,308(1), Rh-P 2,158-2,161(1), Rh-Cl 2,409-2,435(1), P-Rh-P 85,4-86,2(1), Rh-Cl-Rh 83,7-84,7(1).

Bemerkenswert ist der überdurchschnittlich große Rh-Rh-Abstand. Mit 3,308 \AA ist er 0,141 \AA größer als der Rh-Rh-Abstand im entsprechenden Me-DuPHOS-Komplex und möglicherweise ein Indiz dafür, warum sich kein Dreikernkomplex ausgebildet hat. Es wird in der Struktur des Zweikernkomplexes eine Verkürzung der Rh-P-Bindung beobachtet (2,158-2,161 \AA) im Vergleich zu 2,27 \AA für die Anionen BF_4 bzw. BAR^{F} in Komplex $[\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})(\text{COD})]\text{Anion}$ bzw. 2,28 \AA für $[\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})(\text{NBD})]\text{BF}_4$.^[72] Die übrigen Bindungen und Winkel sind unauffällig.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum weist der Et-DuPHOS- wie der Me-DuPHOS-Zweikernkomplex ein Dublett auf (δ 91,1 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 199,7$ Hz, in THF-d_8).

Am diesem Beispiel zeigt sich also erstmals, dass in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Liganden durch die Zugabe von Chloridionen zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ ausschließlich μ_2 -chloroverbrückte Dimere synthetisiert werden können, die bislang über einen Ligandenaustausch z.B. aus $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und PP hergestellt wurden.

4.4.3.2 μ -Bromoverbrückte Mehrkernkomplexe

Die Zugabe von in MeOH gelöstem NaBr zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ führt zur spontanen Bildung eines voluminösen Niederschlags, der sich selbst über Wochen nicht absetzt. Durch die Addition einer geringen Menge CH_2Cl_2 , Ausfrieren der Lösung und Überschichten mit Diethylether konnte die gebildete Substanz jedoch zur Kristallisation gebracht werden. Die Röntgenkristallstruktur der gelben Kristalle ist in Abbildung 46 gezeigt.

Wie im Falle der μ -chloroverbrückten-Spezies wurde zwar auch ein Zweikernkomplex gebildet, allerdings nicht das einfache Brom-Analogon. Zusätzlich enthält die Struktur ein Molekül

Wasser in der Brücke sowie zwei terminale HBr-Moleküle. Woher allerdings sowohl das Wasser als auch die Protonen kommen, ist unklar.

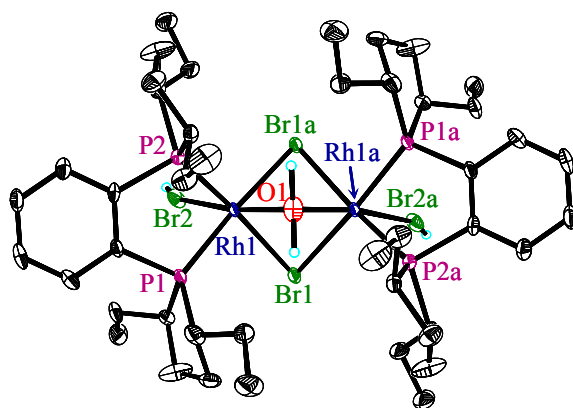


Abbildung 46: Röntgenkristallstruktur des $[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br})_2(\text{HBr})_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome (außer in H_2O und HBr) nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Rh-Rh 3,096(1), Rh-P 2,248-2,262(2), Rh-Br (Brücke) 2,572-2,599(1), Rh-Br (terminale HBr) 2,624(1), P-Rh-P 86,2(1), Rh-Br-Rh 84,7(1).

Die Struktur wird durch folgende Befunde gestützt: die Wasserstoffatome von H_2O bzw. HBr können in der Elektronendichte an logischen Positionen gefunden werden. Zudem ist die terminale Rh-Br-Bindung mit 2,624 \AA etwas länger als die μ -Br-Bindung (2,572-2,599 \AA). Im Falle eines Br^- am Rhodiumatom sollte dies entgegengesetzt sein (2,59 \AA (μ -Br) bzw. 2,53 \AA (terminal) entsprechend Ref. [100]).

Der Rh-Rh-Abstand ist außerdem um 0,21 \AA kürzer als in $[\text{Rh}_2(\text{Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})]$. Dieser kurze Rh-Rh-Abstand geht mit einer etwas verlängerten Rh-P-Bindung einher (2,248 \AA gegenüber 2,158 \AA). Der Rh- μ -Br-Abstand (2,572 \AA) ist wegen des größeren Raumanspruchs des Br erwartungsgemäß länger als die Rh- μ -Cl-Bindung (2,409 \AA).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden zwei Doppeldoublets beobachtet (δ in THF-d_8 92,3 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 151,6$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 9,1$ Hz; 90,3 ppm $J_{\text{P-Rh}} = 151,6$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 9,1$ Hz).

4.4.4 DIPAMP als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen

4.4.4.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe

Im Gegensatz zu den Beobachtungen für die Liganden Me-DuPHOS und Et-DuPHOS ließ sich der aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und NaCl (gelöst in MeOH) resultierende Niederschlag in MeOH durch Erhitzen lösen. Beim langsamen Abkühlen kristallisierten gelbe Nadeln, die isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert wurden. Abbildung 47 zeigt, dass auch im Falle des DIPAMP ein Dreikernkomplex erhalten wird.

Die strukturellen Daten unterscheiden sich allerdings relativ stark von denen der oben beschriebenen Dreikernkomplexe des DIPAMP mit μ_3 -Methoxy- bzw. μ_3 -Hydroxyverbrückung. Der deutlich größere Platzanspruch der μ_3 -Chlorbrücken drückt sich sowohl in einer Verlängerung der Rh-Rh- und Rh-X-Abstände (mit $\text{X} = \text{O}, \text{Cl}$) als auch durch einen konsequenterweise deutlich kleineren Winkel Rh-X-Rh aus. Die kürzeste Rh-Rh-Bindung ist um 0,09-0,13 \AA länger als die entsprechenden Bindungen in den μ_3 -methoxy- bzw. μ_3 -hydroxyverbrückten Rhodiumtrimeren; die Rh-X-Bindungen unterscheiden sich um 0,286-

0,297 Å. Der Winkel Rh-Cl-Rh ist im Mittel 10,1 bzw. 9,2° kleiner als die Winkel Rh-O-Rh in $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$.

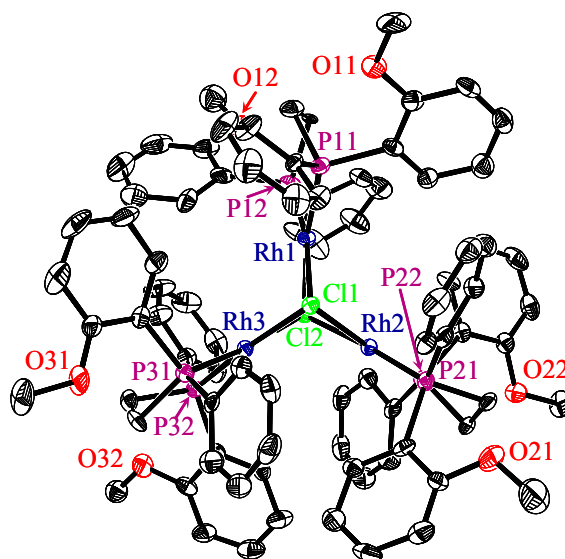


Abbildung 47: Röntgenkristallstruktur des Kations in $[\text{Rh}_3((R,R)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-Rh 3,128-3,197(2); Rh-P 2,179-2,189(3); Rh-Cl 2,419-2,434(3); Rh-Rh-Rh 58,7-60,9(1); P-Rh-P 84,8-85,2(2); Rh-Cl-Rh 82,0-82,4(1).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle zeigt ein Dublett (δ 72,5 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 203,5$ Hz), welches dem des $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ äußerst ähnlich ist. Im ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ findet sich mit 9,85 ppm ein Signal mit ähnlicher Tieffeldverschiebung wie für die in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Dreikernkomplexe des DIPAMP beobachtet (10,65 ppm für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, 10,45 für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$ sowie 10,05 ppm für $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$), welches vermutlich auf eine agostische Wechselwirkung eines Protons mit einem Rhodium-Atom zurückzuführen ist.^[93]

Wird jedoch ein ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und NaCl in CD_3OD direkt gemessen, so erhält man ein Spektrum, welches zwei Dubletts aufweist: das Dublett des Dreikernkomplexes (78%) sowie ein weiteres einer zunächst unbekanntem Spezies (22%, δ 74,7 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 199,6$ Hz), Abbildung 48.

Für die zweite, unbekanntem Spezies wird neben den übrigen Signalen des Liganden ebenfalls ein Peak mit ungewöhnlicher Tieffeldverschiebung erhalten (8,71 ppm). Es lässt sich daraus und aus der Kopplungskonstante $J_{\text{P-Rh}}$, die im Bereich der Kopplungskonstanten von $[\text{Rh}_2(\text{Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ und $[\text{Rh}_2(\text{Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ liegt ($J_{\text{P-Rh}} = 199,6$ bzw. 199,7 Hz), vermuten, dass es sich – wie im Falle des Me-DuPHOS sowie Et-DuPHOS belegt – um den neutralen Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ handelt.

Auch die ^{103}Rh -NMR-Messung zeigt, dass in beiden Spezies aus Abbildung 48 ähnliche elektronische Verhältnisse herrschen sollten. Die chemischen Verschiebungen liegen mit -144 ppm für den Dreikernkomplex und -77 ppm für die zweite Komponente in einem ähnlichen Bereich.

In Analogie zum Me-DuPHOS-Komplex sollte durch einen unabhängigen Versuch geprüft werden, ob die zweite gebildete Spezies $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ entspricht.

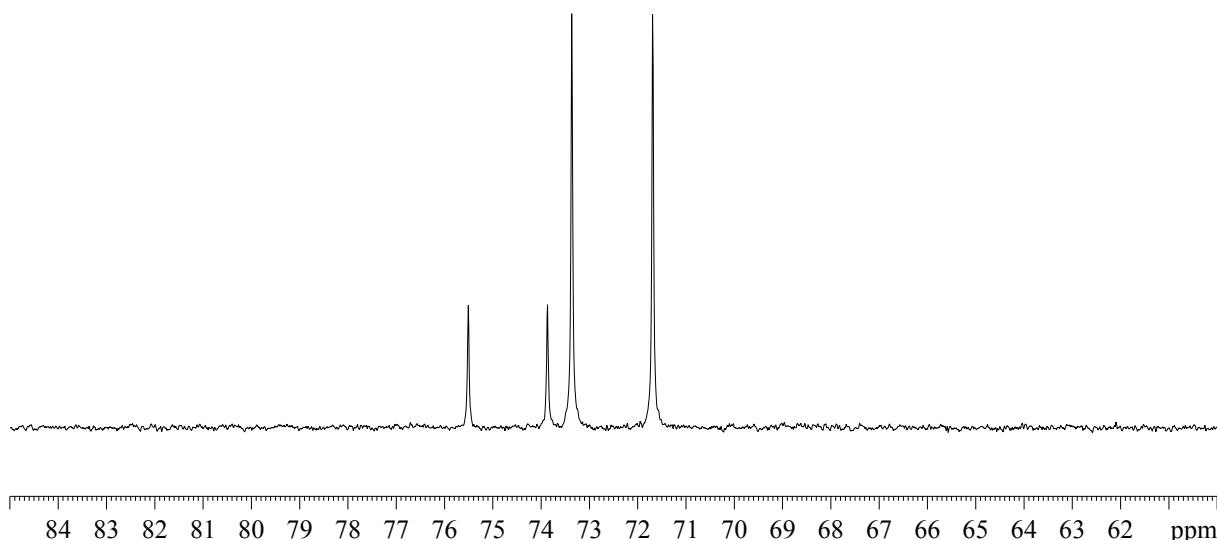


Abbildung 48: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (0,01 mmol) und NaCl (0,04 mmol).

4.4.4.2 Synthese von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Entgegen der Erwartung wurde bei der bei Raumtemperatur durchgeführten Synthese entsprechend Schema 7 nicht der Zweikernkomplex erhalten. Stattdessen konnte der Komplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, Abbildung 49. Dieser hat sich offensichtlich durch die heterolytische Spaltung des dimeren Precursors entsprechend Schema 8 gebildet.

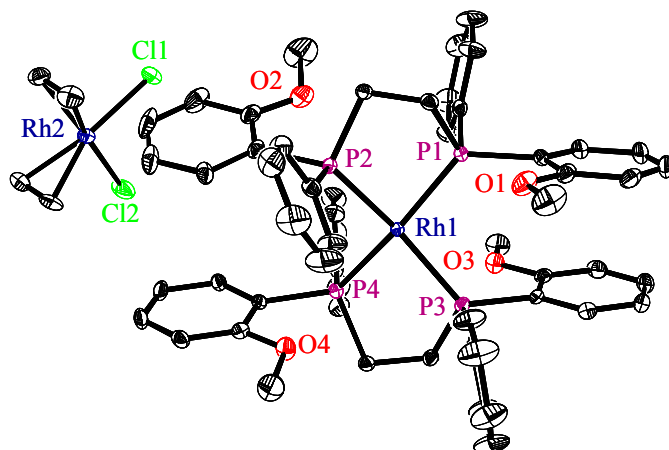
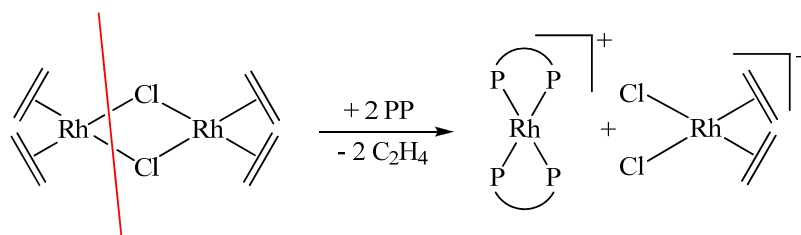


Abbildung 49: Röntgenkristallstruktur des $[\text{Rh}((S,S)\text{-DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Wichtige Winkel und Abstände sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Eine Röntgenkristallstruktur für das Kation $^{[51b,52e]}$ existierte bisher nicht, wenngleich es hinlänglich bekannt ist,^[i] dagegen wurde das Anion bisher nicht beschrieben.^[ii] Die Bildung des Komplexes unter den Reaktionsbedingungen ist jedoch überraschend.

[i] Hingegen sind Strukturen mit ähnlichen Bisphosphanen durchaus beschrieben.^[101]

[ii] Untersuchungen am verwandten Anion $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]^-$ finden sich in Ref. [102].



Schema 8: Schematische Darstellung der Bildung des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ durch heterolytische Spaltung des dimeren Precursors.

Um dennoch den Zweikernkomplex herzustellen, wurden sowohl das Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , THF, $^i\text{PrOH}$, MeOH, Aceton), die Reaktionstemperatur (-40°C) als auch die Rh-Vorstufe ($[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$) variiert, allerdings ohne Erfolg. Es wurde jeweils der Komplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bzw. $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$ erhalten.^[i]

Strukturell ist der Ligand DIPAMP dem DPPE sehr ähnlich. Deshalb wurde die Synthese analog Schema 7 auch für den achiralen Liganden getestet. Allerdings wurde auch hier eine heterolytische Spaltung des $[\text{Rh}_2(\text{COD})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ -Precursors nach Schema 8 beobachtet. Der Komplex $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$ konnte kristallin isoliert und ebenfalls eine Röntgenkristallstrukturanalyse angefertigt werden, Abbildung 50.^[ii]

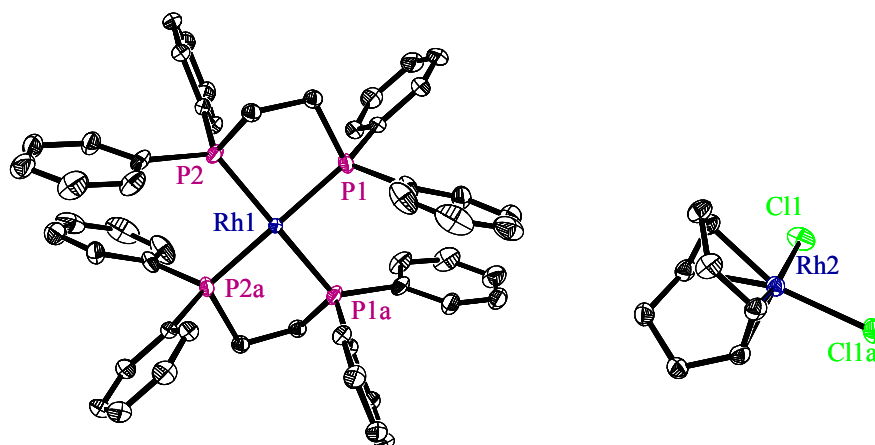


Abbildung 50: Röntgenkristallstruktur des $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Wichtige Winkel und Abstände sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die wichtigsten Strukturdaten der Komplexe $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ sowie $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$ sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

[i] In diesem Falle werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowohl das an das Rh koordinierte als auch das aus dem Precursor freigesetzte COD gefunden.

[ii] Das Kation wurde bereits mehrfach isoliert und röntgenkristallographisch untersucht.^[101a-f]

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel in $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$.

Komplex	Rh-P [Å]	Rh-Cl [Å]	P-Rh-P [°]	Cl-Rh-Cl [°]	Rh-C [Å]
$[\text{Rh}((S,S)\text{-DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	2,285-	2,358-	82,4-	89,6(1)	2,100-
$[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	2,301(1)	2,369(1)	83,0(1)		2,114(4)
$[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$	2,289-	2,378(1)	82,8(1)	91,5(1)	2,095-
$[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$	2,290(1)				2,110(3)

Die Rh-P-Bindungslängen der beiden Kationen in $[\text{Rh}((S,S)\text{-DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$ entsprechen den z.B. in $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{B}(\text{Ph-}p\text{-SiMe}_3)_4]$ gefundenen (2,283-2,300 Å).^[101e] Im Vergleich zu den Strukturen der jeweiligen Diolenfinkomplexe^[72] gibt es keine signifikanten Abweichungen in Bindungslängen oder Winkeln – lediglich die Bisswinkel sind etwa 1° kleiner als in den entsprechenden NBD- bzw. COD-Komplexen. Untereinander unterscheiden sich die beiden Molekülstrukturen kaum, abgesehen vom Winkel Cl-Rh-Cl, der im $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$ etwa 2° größer ist.^[1]

Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich für $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bei Raumtemperatur nur die Signale des DIPAMP-Liganden, erst bei verminderter Temperatur (4°C) werden die Signale des Ethens des Anions sichtbar, was darauf hindeutet, dass die Signale aufgrund der schnellen Rotation der Ethenmoleküle bei Raumtemperatur extrem verbreitert sind, Abbildung A25.

In den ¹⁰³Rh-NMR-Messungen werden die chemischen Verschiebungen beider Rh-Atome gefunden ($\delta_{\text{Rh}}(\text{Kation}, 25^\circ\text{C}) = -1164$ ppm; $\delta_{\text{Rh}}(\text{Kation}, -31^\circ\text{C}) = -1200$ ppm; $\delta_{\text{Rh}}(\text{Anion}, -31^\circ\text{C}) = 1013$ ppm) sowie die Korrelation der Rhodiumsignale zu den entsprechenden Protonensignalen, Abbildung A26 bzw. Abbildung A27. Die gefundenen Werte für die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich bekannter Rhodiumkomplexe mit zwei Bisphosphanen: $\delta_{\text{Rh}} = -1155$ ppm für $[\text{Rh}(\text{DPPE})_2]^+$ ^[103] sowie $\delta_{\text{Rh}} = 1107$ ppm für $[\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{COD})]^-$.^[102]

Über die bekannte Methode (vgl. Schema 7) ist es also nicht gelungen, $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (bzw. die analoge Verbindung mit DPPE) zu synthetisieren.

Ein weiteres Indiz dafür, dass bei der Addition von NaCl zum $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ neben dem Dreikernkomplex auch der Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gebildet wurde,^[ii] ist der NaCl-konzentrationsabhängige prozentuale Anteil der beiden gebildeten Spezies. Formal werden für die Bildung des Dreikernkomplexes zwei Cl-Atome pro drei Rh-Atome benötigt (d.h. 2/3 Cl pro 1 Rh), im Falle des Zweikernkomplexes jedoch zwei Cl-Atome auf zwei Rh-Atome (d.h. 1 Cl pro 1 Rh). Tatsächlich steigt der Anteil der unbekanntenen Spezies mit zunehmender Konzentration an NaCl. Das ³¹P-NMR-Spektrum einer unterstöchiometrischen Zugabe von NaCl zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ (0,075 mmol NaCl auf 0,02 mmol Rh) weist lediglich Signale des μ -chloroverbrückten Dreikernkomplexes auf (neben Signalen des Solvenskomplexes sowie des aromatenverbrückten Dimers), jedoch keine Signale des μ -chloroverbrückten Zweikernkomplexes, Abbildung A28. Hingegen wurde das Verhältnis von Zwei- zu Dreikernkomplex aus Abbildung 48 (22:78) durch die Zugabe von 0,04 mmol NaCl (gelöst in MeOH) auf 0,01 mmol $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ erhalten. Die Zugabe von 0,01 mmol $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ zu einem NMR-Röhrchen, das 0,34 mmol NaCl in fester Form

[i] Dies ist dadurch bedingt, dass im ersten Fall zwei Moleküle Ethen koordiniert sind, im zweiten Fall jedoch COD.

[ii] Dabei ist offen, ob es sich um eine Parallel- oder eine Folgereaktion handelt.

enthielt, ergab ein Verhältnis des Zweikernkomplexes zum Dreikernkomplex von 37:63, Abbildung A29.^[i]

Als zusätzliche unabhängige Methode sollte durch massenspektrometrische Messungen versucht werden, aus einer Mischung der beiden Spezies den Molpeak des vermeintlichen Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ zu erhalten. Tatsächlich wurde durch Ionisation mittels FAB (positiv) der $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Peak gefunden, der in dem Bereich auch die höchste Intensität hatte.

Es zeigt sich also – wie für Me-DuPHOS – dass neben dem μ_3 -chloroverbrückten Dreikernkomplex ganz offensichtlich der neutrale μ_2 -chloroverbrückte Zweikernkomplex gebildet wird, wenn NaCl zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ gegeben wird.

4.4.4.3 μ -Bromoverbrückte Mehrkernkomplexe

Analog zu den μ -bromoverbrückten Komplexen des Me-DuPHOS sollte untersucht werden, ob sich entsprechende DIPAMP-Analoga darstellen lassen.

Dazu wurde zum Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4 \text{ NaBr}$ (gelöst in MeOH) gegeben. Bei der Addition des Halogenids bildet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag. Für eine röntgenkristallographische Analyse geeignete Kristalle konnten leider nicht isoliert werden. NMR-Messungen ergeben jedoch, dass lediglich eine Spezies gebildet wurde.

Aus den NMR-spektroskopischen Daten (sowohl ^1H -, Abbildung A30, als auch ^{31}P -NMR, Abbildung A31) lässt sich schließen, dass wohl ausschließlich der neutrale Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$ gebildet wurde. Die chemische Verschiebung des agostischen Protons liegt mit 8,41 ppm im Bereich des entsprechenden Protons des Cl-Analogons (8,71 ppm) und auch die Kopplungskonstante $J_{\text{P-Rh}}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum ist mit 198,3 Hz denen der entsprechenden μ_2 -chloroverbrückten Zweikernkomplexe des DIPAMP und Me-DuPHOS sehr ähnlich (beide 199,6 Hz).^[ii]

Durch die relative Größe des Broms ist die ausschließliche Bildung eines Brom-Zweikernkomplexes – wie auch für Et-DuPHOS beobachtet – ohnehin wahrscheinlicher als die eines Dreikernkomplexes.

4.4.5 BINAP als Ligand in μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen

4.4.5.1 μ -Chloroverbrückte Mehrkernkomplexe

Während bislang nur μ -chloroverbrückte Dreikernkomplexe mit 5-Ringchelaten wie DuPHOS und DIPAMP beschrieben wurden, sollte auch versucht werden, solche für 7-Ringchelate darzustellen. Besonders interessant scheinen dabei Komplexe mit BINAP trotz bzw. besonders wegen der nach Saito zu erwartenden Probleme, siehe auch Kapitel 1.3.1.^[53]

Die Zugabe einer methanolischen NaCl-Lösung zum Solvenskomplex des BINAP führte zur Bildung eines voluminösen braunen Niederschlags, der sich nicht mehr in MeOH lösen ließ. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Niederschlags in CD_2Cl_2 zeigte, dass lediglich eine Spezies gebildet wurde (δ 49,6 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 195,5$ Hz, in CD_2Cl_2).^[iii] Dies lässt vermuten, dass sich der μ -chloroverbrückte Zweikernkomplex gebildet hat. Eine Kristallisation aus Dichlormethan gelang allerdings nicht. Die Bildung des Dreikernkomplexes kann daher nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Der aus der Literatur zwar bekannte Zweikernkomplex

[i] Eine Steigerung der Konzentration des „Zweikernkomplexes“ ist allerdings nicht unbegrenzt möglich, da die maximale Konzentration an NaCl durch die Löslichkeit in MeOH limitiert wird.

[ii] Leider war die massenspektrometrische Untersuchung (FAB, EI) ergebnislos.

[iii] Lösen des gleichen Niederschlags in C_6D_6 ergab dagegen im ^{31}P -NMR-Spektrum mehrere Spezies.

$[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ^[i] ist ³¹P-NMR-spektroskopisch jedoch kaum vom Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ (siehe Kapitel 4.2.1) zu unterscheiden.^[ii] Zur Klärung des Sachverhaltes sollte auch hier eine genaue Überprüfung vorgenommen werden.

4.4.5.2 Unabhängige Synthese des Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$

Entsprechend Schema 7 gelang die Synthese des $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Aus CH_2Cl_2 wurden überraschenderweise für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert, Abbildung 51.

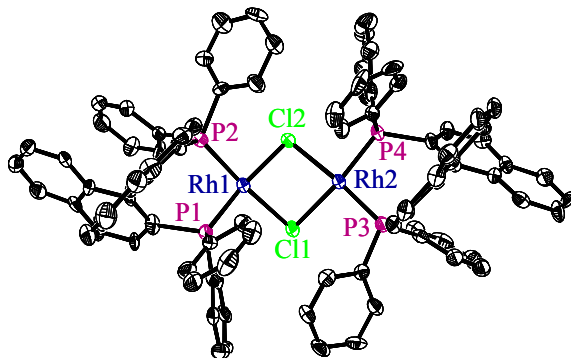


Abbildung 51: Röntgenkristallstruktur des $[\text{Rh}_2((S)\text{-BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Wichtige Winkel und Abstände sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Die Einkristalle dieser Arbeit wurden auf andere Weise erhalten als die aus Ref. [35], was sich sowohl in einer unterschiedlichen Raumgruppe als auch eingelagerten Lösungsmittelmolekülen (DCE diese Arbeit, THF Ref. [35]) zeigt. Die Strukturdaten sind jedoch in sehr guter Übereinstimmung mit den in Ref. [35] publizierten Werten.

Im Vergleich zu den Diolefinkomplexen (vgl. Tabelle 2) sind die Rh-P-Bindungen um etwa 0,1 Å kürzer; die Bisswinkel des $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ liegen genau zwischen denen der NBD- bzw. COD-Komplexe.

Die ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten stimmen exakt mit denen des Niederschlags, der aus $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und NaCl gebildet wurde, überein. Zwar zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle von $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ in C_6D_6 wieder mehrere Signalsätze, Abbildung A32, jedoch wurde in CD_2Cl_2 nur ein einziges Dublett erhalten.

Im Falle des BINAP wird also ebenfalls nur der Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gebildet, jedoch offensichtlich kein Dreikernkomplex.

In Ref. [53] wurde gezeigt, dass ein H/D-Austausch im bereits gebildeten $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{ClO}_4$ nicht mehr möglich ist. Daher verwundert es zunächst nicht, dass sich hier der Dreikernkomplex bei der Zugabe von NaCl auf $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ nicht gebildet hat. Umso erstaunlicher war jedoch die Tatsache, dass bei dem Versuch, einen Substratkomplex mit BINAP als Ligand und mit dem Methyl ester des *N*-Acetylphenylalanins bzw. mit (*Z*)-(*N*)-Benzoylaminozimtsäuremethyl ester aus CH_2Cl_2 zu isolieren, der μ_2 -chloroverbrückte Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3((R)\text{-BINAP})_3(\mu_2\text{-Cl})_2]\text{OTf}$ erhalten wurde, Abbildung 52.

[i] $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$: δ 49,7 ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 197$ Hz in C_6D_6 nach Ref. [53]) bzw. δ 50,2 ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 195$ Hz in C_6D_6 nach Ref. [35]).

[ii] $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$: δ 50,8 ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 195,8$ Hz in CD_2Cl_2 , diese Arbeit) bzw. δ 50,3 ppm ($J_{\text{P-Rh}} = 195,6$ Hz in CD_2Cl_2 nach Ref. [53]).

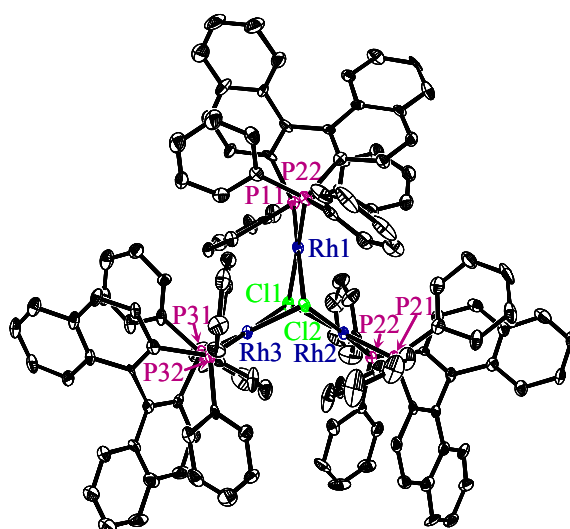


Abbildung 52: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}_3((R)\text{-BINAP})_3(\mu_2\text{-Cl})_2]\text{OTf}$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Winkel und Abstände sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Da keine andere Quelle für das Chlor im System war, muss es aus dem Lösungsmittel abstrahiert worden sein. Dies spricht für eine relativ höhere Stabilität des μ_3 -chloroverbrückten Dreikernkomplexes gegenüber den eigentlich geplanten Substratkomplexen. Andererseits zeigt die ausschließliche Bildung des Zweikernkomplexes durch die Zugabe von NaCl zum Solvenskomplex, dass die Tendenz zur direkten Bildung vergleichsweise klein sein muss oder kinetisch determiniert ist. In Tabelle 11 sind ausgewählte Abstände und Winkel des μ_3 -chloroverbrückten Dreikernkomplexes $[\text{Rh}_3((R)\text{-BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{OTf}$ sowie des μ_2 -chloroverbrückten Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2((S)\text{-BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ gegenübergestellt.

Tabelle 11: Ausgewählte Winkel und Abstände der μ -chloroverbrückten Mehrernkomplexe des BINAP.

Komplex	Rh-Rh [Å]	Rh-P [Å]	Rh-Cl [Å]	P-Rh-P [°]	Rh-X-Rh [°]
$[\text{Rh}_3((R)\text{-BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{OTf}$	3,258- 3,294(1)	2,203- 2,228(3)	2,423- 2,436(3)	89,8(1)	77,7(1)
$[\text{Rh}_2((S)\text{-BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	3,291(2)	2,193- 2,209(4)	2,403- 2,428(4)	90,9- 91,0(2)	85,6- 86,0(2)

Die Rh-Rh-Abstände sowie Rh-P- und Rh-Cl-Bindungslängen des $[\text{Rh}_3((R)\text{-BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{OTf}$ unterscheiden sich kaum von denen des Zweikernkomplexes $[\text{Rh}_2((S)\text{-BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Der Bisswinkel im $[\text{Rh}_3((R)\text{-BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{OTf}$ sinkt um etwa 1° gegenüber $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$. Während sich die Winkel Rh-Cl-Rh im Drei- bzw. Zweikernkomplex des Me-DuPHOS kaum unterscheiden, vgl. Tabelle 9, beträgt die Differenz für die BINAP-Komplexe etwa 8° .

Leider wurden nur sehr wenige Kristalle des $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_2\text{-Cl})_2]\text{OTf}$ erhalten, die nicht für ein repräsentatives ^{31}P -NMR-Spektrum genügen.

Zu μ -bromoverbrückten Mehrkernkomplexen des BINAP wurden keine Untersuchungen durchgeführt.

4.4.6 μ -Halogenverbrückte Mehrkernkomplexe als desaktivierende Spezies in der asymmetrischen Hydrierung

Für μ_3 -methoxy- und μ_3 -hydroxyverbrückte Dreikernkomplexe konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4.2.3) gezeigt werden, dass sie die Aktivität asymmetrischer Hydrierungen reduzieren, da sie selbst praktisch nicht hydrieraktiv sind. Durch Zugaben von Säuren lassen sie sich jedoch aktivieren und in hydrieraktive Spezies überführen.

Um orientierend den Einfluss der μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexe auf die katalytische Aktivität zu prüfen, wurde die Zugabe von entsprechenden Na-Salzen (Cl, Br, I) auf die Testreaktion der Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ untersucht.

Abbildung 53 zeigt die Wasserstoffaufnahmen für die Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ in Gegenwart von NaCl. Auf den ersten Blick sind die Anstiege praktisch gleich, d.h. die NaCl-Zusätze zeigen offensichtlich keinerlei Effekt. Die Enantioselektivität beträgt jeweils etwa 97%. (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester ist also der bessere Komplexbildner und offensichtlich auch in der Lage, den zuerst gebildeten halogenverbrückten Drei- bzw. Zweikernkomplex schnell abzubauen.^[i]

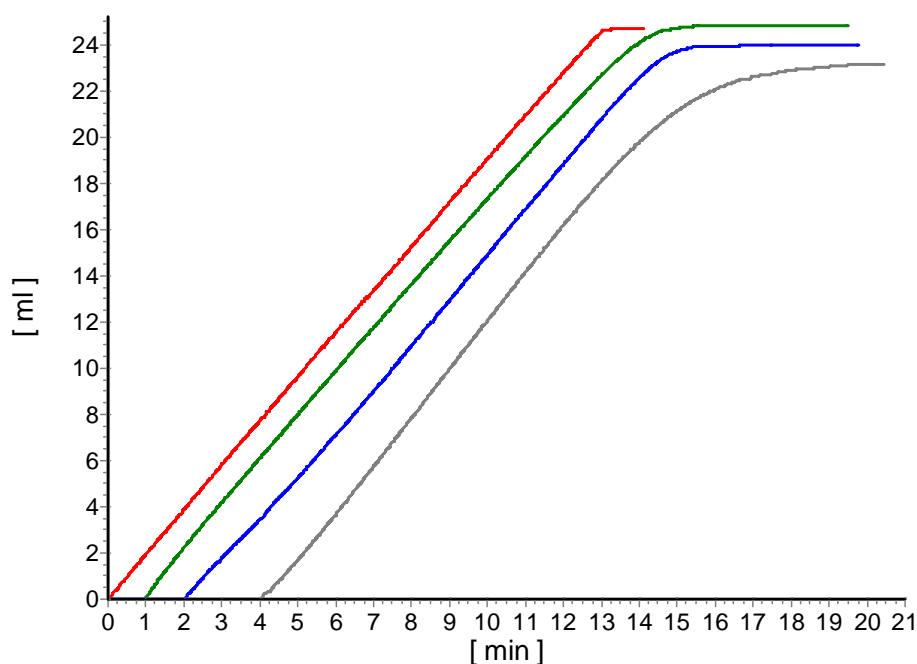


Abbildung 53: Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ unter Zugabe verschiedener Mengen NaCl: rot: ohne Zusatz; grün: 0,1 mmol NaCl zusammen mit 1,0 mmol Substrat in einer Glasampulle, blau: 0,1 mmol NaCl zusammen mit dem Katalysator vorgelegt; grau: 1,0 mmol NaCl zusammen mit dem Katalysator vorgelegt; sonst Standardbedingungen. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Kurven zeitversetzt dargestellt.

[i] Der Vergleich der sich praktisch nicht unterscheidenden grünen und blauen Kurve in Abbildung 53 belegt, dass es egal ist, ob sich zuerst Drei- und Zweikernkomplex bilden (blau) oder ob das Chloridion parallel mit dem prochiralem Olefin um den Solvenskomplex konkurriert (grün).

Betrachtet man jedoch die Kurven bei sehr hohen Umsätzen genauer, ist eindeutig zu sehen, dass verglichen mit der Referenz (rot) die Halogenidionen mit dem dann nur noch in geringen Mengen vorhandenem prochiralem Olefin erfolgreich um den Solvenskomplex konkurrieren. Mit steigender Konzentration an NaCl sollte dieser Effekt immer deutlicher werden, was durch die graue Kurve (das Ausgangsverhältnis Rh:NaCl:Substrat beträgt hier bereits 1:100:100) bestätigt wird; die Hydrierkurve weicht am Ende immer deutlicher und auch zeitlich eher vom linearen Kurvenverlauf ab.

Die in Gegenwart von NaCl gebildeten μ -chloroverbrückten Mehrkernkomplexe zeigen also eine kleinere Stabilitätskonstante als der Substratkomplex [Rh(DIPAMP)((Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester)]BF₄-Komplex,^[76] für den die Stabilitätskonstante mit ca. 36000 l/mol sehr hoch ist.^[51b,i]

In Abbildung 54 ist der Einfluss verschiedener Halogenide auf die Testreaktion der Hydrierung von (Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit dem DIPAMP-System in MeOH dargestellt.

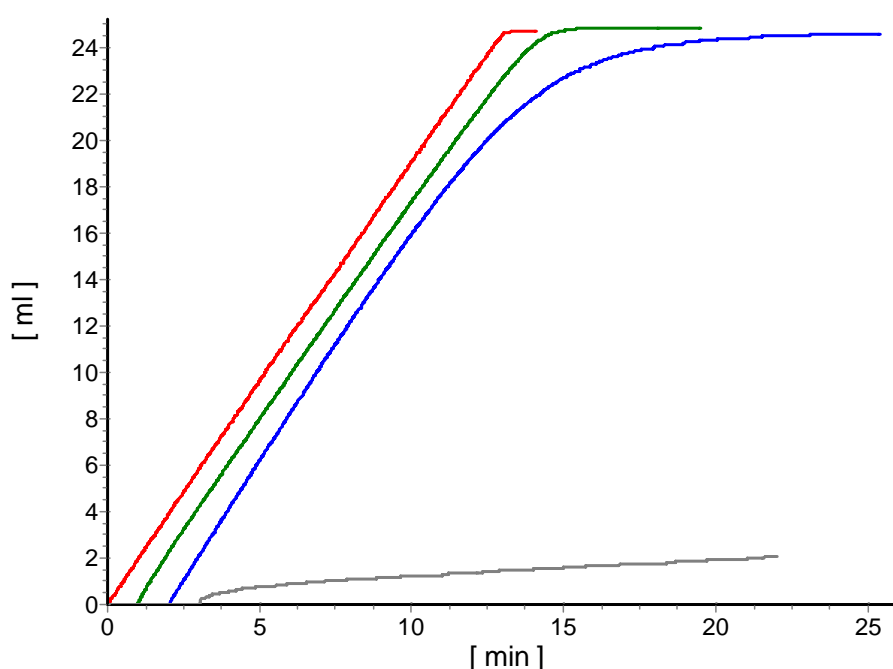


Abbildung 54: Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von (Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit [Rh(DIPAMP)(MeOH)₂]BF₄ unter Zusatz verschiedener Natriumhalogenide: rot: ohne Zusatz; grün: 0,1 mmol NaCl, blau: 0,1 mmol NaBr; grau 0,1 mmol NaI (jeweils zusammen mit 1,0 mmol (Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester in einer Glasampulle); sonst Standardbedingungen. Der Übersichtlichkeit halber sind einige Kurven zeitversetzt dargestellt.

Die Enantioselektivität ist für alle Versuche im Bereich der Reproduzierbarkeit mit 97% gleich.^[ii] Lediglich mit NaI wird nur noch eine Enantioselektivität von 93% ermittelt.

[i] Eine grobe Abschätzung mit Hilfe von Abbildung 53 lässt eine Stabilitätskonstante als Kehrwert der Michaeliskonstante von ca. 5000 l/mol für [Rh₃(DIPAMP)₃(μ_3 -Cl)₂]BF₄ erwarten, das eigentliche Problem ist die bisher nicht bekannte Konzentration der Chloridionen in MeOH, die jedoch durch Leitfähigkeitsmessungen zugänglich sein sollte.

[ii] Im Gegensatz dazu wurde bei der *in situ*-Bildung von μ_3 -methoxy- bzw. μ_3 -hydroxyverbrückten Dreikernkomplexen ein deutliches Absinken der Enantioselektivität beobachtet, vgl. Abbildung 36.

Den Hydrierkurven kann entnommen werden, dass die Stabilität der *in situ* gebildeten μ -halogenverbrückten Komplexe in folgender Reihe erheblich zunimmt: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.^[i]

Sowohl im Falle des Bromids aber besonders im Falle des Iodids sind also erhebliche Desaktivierungserscheinungen zu erwarten, wenn entsprechende Anionen im zu hydrierenden System vorhanden sind. Während für Chloridionen durch obige Untersuchungen klar ist, dass mit dem Liganden DIPAMP sowohl Drei- als auch Zweikernkomplex, mit Bromidionen dagegen ausschließlich der Zweikernkomplex gebildet wird, ist im Falle von Iodidionen nicht belegt, welche Art von Komplex entsteht, siehe auch das Halogenaustauschprotokoll nach Lautens.^[22h] Die Ausbildung von Zweikernkomplexen mit μ_2 -Iodoverbrückung ist ohnehin nur für sehr wenige Komplexe belegt.^[34a,40]

Da (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ sehr stabile Komplexe bildet, führt die Anwesenheit von Halogenidionen wegen der verhältnismäßig geringeren Stabilitätskonstante der μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexe zu weniger drastischen Desaktivierungserscheinungen während der Hydrierung als im Falle der entsprechenden μ_3 -methoxy- bzw. μ_3 -hydroxyverbrückten Dreikernkomplexe. Mit prochiralen Olefinen, wie z.B. Itakonsäuredimethylester, die weniger stabile Substratkomplexe bilden, lassen sich jedoch deutlich größere Störungen in der Hydrierung erwarten.^[ii]

In Abbildung 55 sind die Wasserstoffaufnahmekurven für die Hydrierung von Itakonsäuredimethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ nach Zugabe von jeweils 0,1 mmol NaCl bzw. NaBr dargestellt.

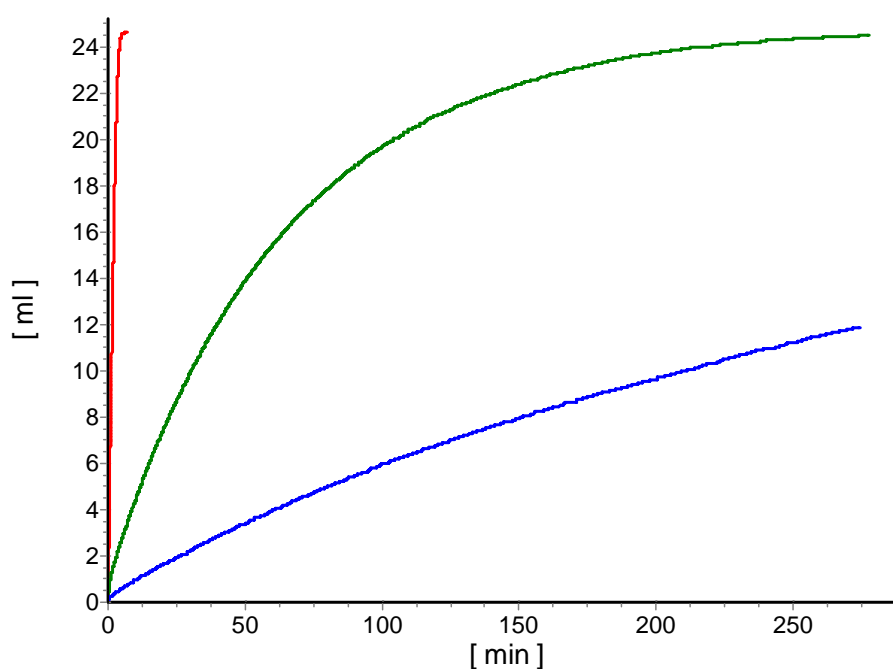


Abbildung 55: Wasserstoffaufnahmen für die Hydrierung von Itakonsäuredimethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ unter Zusatz verschiedener Natriumhalogenide (jedoch bei 20°C^[iii]); rot: ohne Zusatz, 88% *ee*,^[ii] grün: 0,1 mmol NaCl, 82% *ee*, blau: 0,1 mmol NaBr, 80% *ee*; jeweils zusammen mit 1,0 mmol Substrat in einer Glasampulle; sonst Standardbedingungen.

[i] Dieser Befund ist genau gegensätzlich zu den Ergebnissen für Zweikernkomplexe.^[38]

[ii] Die asymmetrische Hydrierung von Itakonsäuredimethylester sowie die Struktur und Stabilität des Katalysator-Substratkomplexes mit dem DIPAMP-System ist ausführlich in Ref. [98] beschrieben.

[iii] Bei 25°C ist ein Diffusionseinfluss nicht auszuschließen.^[98]

Es ist eindeutig zu sehen, dass in der Tat bereits kleine Mengen an Halogenidionen ausreichen um erhebliche Desaktivierungen zu induzieren. Auch die Enantioselektivität – in Analogie zu den Befunden mit μ_3 -hydroxy- bzw. μ_3 -methoxyverbrückten Dreikernkomplexen (Kapitel 4.2.3) – wird reduziert.

Nach Zugabe von 0,1 mmol NaI wird im konkreten Beispiel überhaupt keine Wasserstoffaufnahme mehr registriert.

4.5 Zusammenfassung

Solvenskomplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ reagieren mit Anionen unter Ausbildung von μ -verbrückten Mehrkernkomplexen.

Mit basischen Additiven wie NEt_3 werden Dreikernkomplexe wie z.B. $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ gebildet. Durch eine umfassende Charakterisierung mittels NMR können sie eindeutig in Reaktionslösungen identifiziert werden.

Derartige Dreikernkomplexe können Desaktivierungsphänomene in der asymmetrischen Hydrierung hervorrufen, da sie selber nicht hydrieraktiv sind, sondern erst langsam durch Gleichgewichtseinstellung in eine hydrieraktive Spezies (wahrscheinlich den Solvenskomplex) zerfallen. Auch Substrate können überraschenderweise selbst basisch genug sein, um bei der Hydrierung *in situ* Dreikernkomplexe zu bilden. Durch ^{31}P -NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass z.T. beträchtliche Mengen der trimeren Rhodiumspezies in Lösung sein können, was wiederum die Aktivität der entsprechenden Hydrierung senken würde.

Durch den Zusatz von sauren Additiven wie HBF_4 wird der Zerfall der Dreikernkomplexe beschleunigt. Sie sind daher in Kombination mit sauren Additiven als Präkatalysatoren für die asymmetrische Hydrierung einsetzbar. Für (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester wird in der asymmetrischen Hydrierung mit $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_2\text{-OH})_3]\text{BF}_4$ in MeOH unter Zusatz von HBF_4 ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:100$) z.B. dieselbe Aktivität erreicht wie mit dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$.

Erstmals konnte gezeigt werden, dass die Addition von Halogenidionen zu Solvenskomplexen ebenfalls zur Bildung von Mehrkernkomplexen führen kann. Es bildet sich dabei in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des Liganden bzw. der μ -verbrückenden Einheit entweder ein neutraler μ_2 -halogenverbrückter Zweikernkomplex (diese Reaktion stellt einen neuen Weg für die Bildung der literaturbekannten Verbindungen dar) oder ein Gemisch aus dieser Art Zweikernkomplex und einem Dreikernkomplex des Typs $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-X})_2]\text{Anion}$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Dreikernkomplexe $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}_3(\text{Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Br})_{0,8}(\mu_2\text{-Cl})_{1,2}]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ sowie $[\text{Rh}_3(\text{BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$ sind dabei die ersten beschriebenen Komplexe ihrer Art.

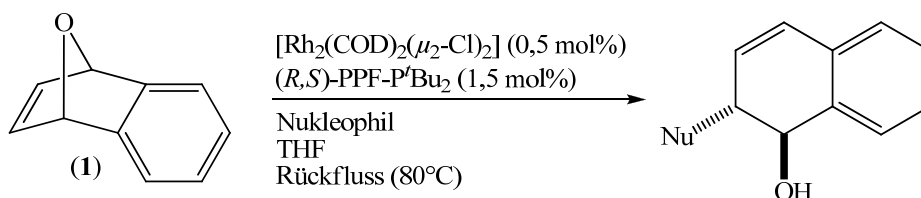
Auch die *in situ*-Bildung von μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen kann in der asymmetrischen Hydrierung zu einer Erniedrigung der Aktivität führen. Dies ist besonders von der Stabilität der um das Rhodium konkurrierenden diastereomeren Substratkomplexe abhängig, die sich aus dem Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ und dem prochiralen Olefin bilden. So läuft z.B. die asymmetrische Hydrierung von Itakonsäuredimethylester in Gegenwart von Iodidionen überhaupt nicht mehr ab.

5 Solvenskomplexe und aromatenverbrückte Dimere in der Katalyse

5.1 Asymmetrische Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen

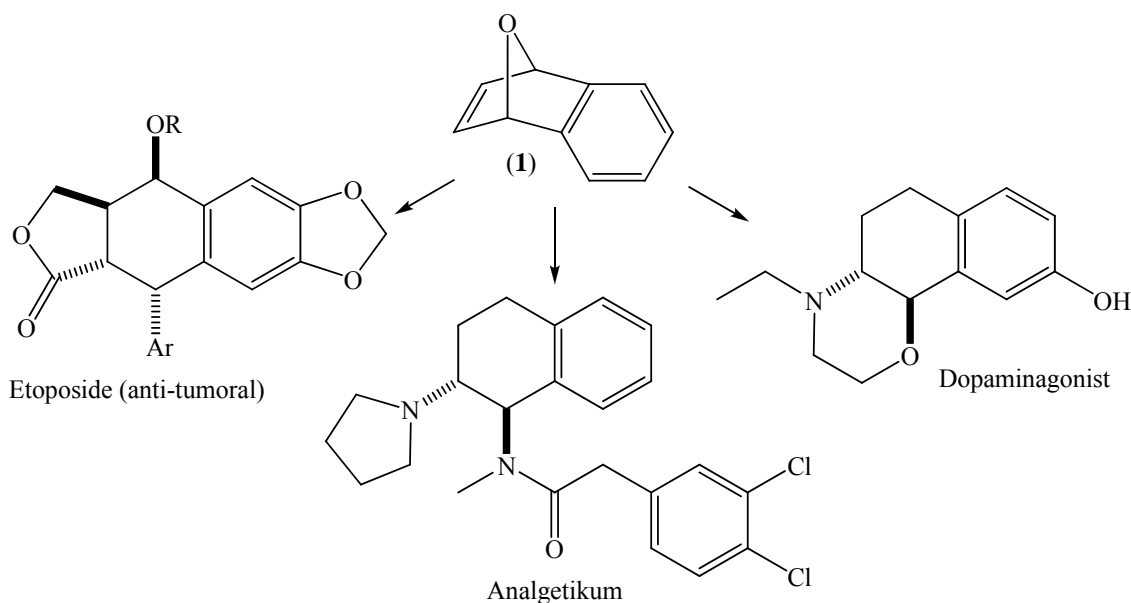
5.1.1 Einleitung

Der effiziente Aufbau stereochemisch anspruchsvoller Ringsysteme durch die Ringöffnung von heterobicyclischen Alkenen ist zu einer wichtigen Reaktion der C-C- und C-X-Bindungsknüpfungen geworden. Pionierarbeit auf diesem Gebiet mit Rhodium-Komplexen wurde von Lautens und Mitarbeitern geleistet.^[22c-n] Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Desymmetrisierung von Oxabenzonorbornadienen.^[i] Dem Reaktionsschema 9 entsprechend entstehen Hydronaphthalene durch asymmetrische Ringöffnung (ARO) mit dimeren Neutralkomplexen des Rhodium als *anti*-Additionsprodukte. Im Gegensatz dazu steht die asymmetrische Ringöffnung mit Pd- und Ni-Komplexen^[23,24] bzw. die Rh-katalysierte Ringöffnung mit Organoboronsäuren,^[105] die jeweils das entsprechende *syn*-Produkt bilden.



Schema 9: Asymmetrische Ringöffnung von Oxabenzonorbornadien (**1**) nach Lautens et al.

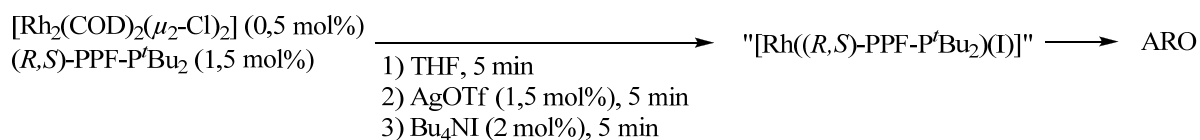
Die Reaktionsprodukte der asymmetrischen Ringöffnung sind insbesondere wichtige Vorstufen medizinisch relevanter Tetrahydronaphthalene.^[106] In Schema 10 ist das Synthesepotential von Oxabenzonorbornadien (**1**) schematisch dargestellt.



Schema 10: Synthesepotential von Oxabenzonorbornadien (**1**).

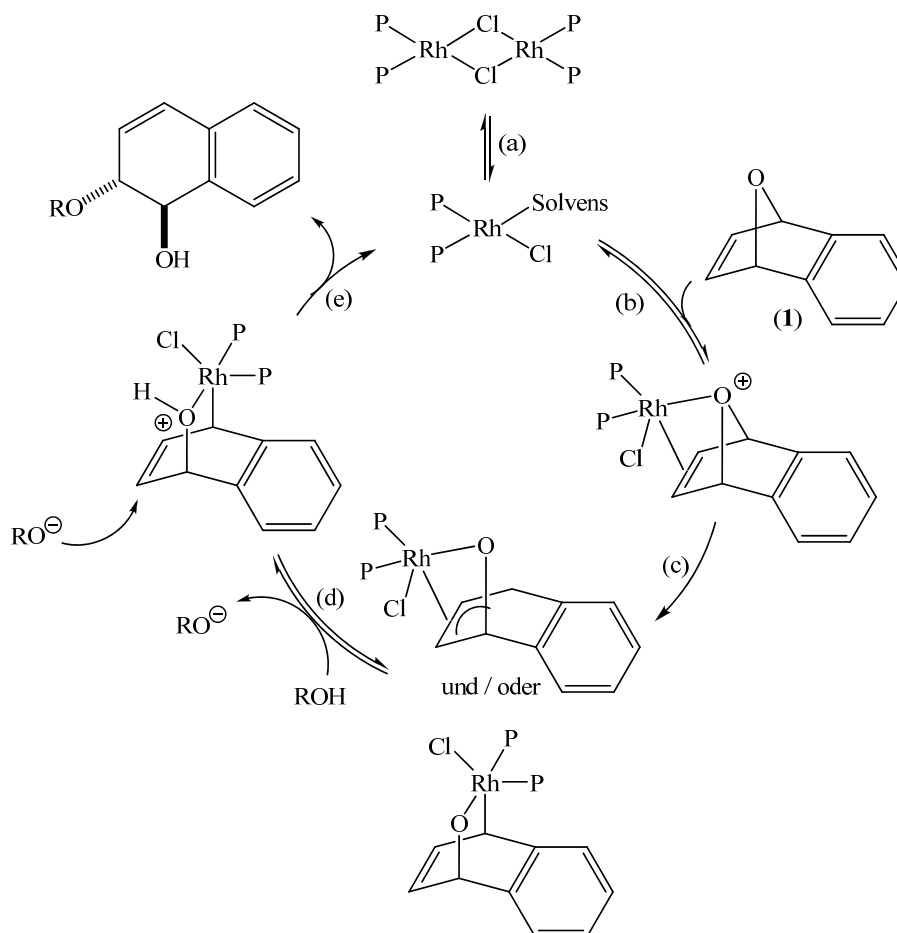
[i] Weitere katalytische Reaktionen mit oxa- und azabicyclischen Alkenen sind in Ref. [104] zusammengefasst.

Auf oben beschriebene Weise gelang die asymmetrische Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen mit Alkoholen und Phenolen in sehr hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten.^[22i,k,l] Für *o*-Halogenphenole,^[22d] Carboxylate,^[22g] 1,3-Dicarbonyle^[22g] bzw. S-Nukleophile^[22e] dagegen beschrieben Lautens und Mitarbeiter ein sogenanntes „Halogen austauschprotokoll“,^[22h] in dem formal die Chloridionen aus dem dimeren Neutralkomplex durch Iodidionen ausgetauscht werden, Schema 11.



Schema 11: Halogen austauschprotokoll nach Lautens *et al.*^[22h]

Die Anwendung des Halogen austauschprotokolls war notwendig um sowohl Ausbeuten als auch Enantioselektivitäten im Vergleich zum Katalysatorsystem der 1. Generation deutlich zu verbessern. In Schema 12 ist der von Lautens *et al.* diskutierte Mechanismus für die asymmetrische Ringöffnung von Oxabenzonorbordadien (**1**) dargestellt.^[22b]



Schema 12: Postulierter Mechanismus nach Lautens *et al.* für die asymmetrische Ringöffnung von (**1**) mit einem Alkohol als Nukleophil: (a) Spaltung des dimeren Rhodiumkomplexes; (b) *Exo*-Koordinierung von (**1**); (c) Oxidative Insertion in die C-O-Bindung (am Brückenkopf) unter Retention; (d) Protonierung des Rhodium-Alkoxids durch das Nukleophil; (e) Nukleophiler Angriff unter Inversion und Produktfreisetzung.

Die oxidative Spaltung der C-O-Bindung wird dabei als enantiodiskriminierender Schritt des Katalysezyklus angenommen.

Im vorangegangenen Kapitel 4.4 wurde beschrieben, dass die *in situ*-Bildung von μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen in Abhängigkeit vom zu hydrierenden Substrat zu Desaktivierungsphänomenen in der asymmetrischen Hydrierung führen kann.

Außerdem sieht der zweite Schritt im von Lautens und Mitarbeitern beschriebenen Halogenaustauschprotokoll (Schema 11) vor, mit einem Silbersalz das Cl aus $[\text{Rh}_2(\text{PP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (PP = PPF-P'Bu₂) zu entfernen. Aus der Synthese der kationischen Komplexe $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ ist jedoch bekannt, dass sich durch diesen Schritt (d.h. durch Ausfällen des Silberhalogenids in Gegenwart von Diolefinen) genau diese klassischen Diolefin Komplexe bilden.

In der asymmetrischen Hydrierung werden die Diolefin Komplexe durch Hydrieren des Diolefins in die aktive Spezies überführt. Da bei der asymmetrischen Ringöffnung kein H₂ im System ist, kann der entsprechende sehr reaktive Solvenskomplex nur aus Gleichgewichten gebildet werden.

Es sollte daher untersucht werden, ob durch direkten Einsatz eines Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$, der in der asymmetrischen Hydrierung die maximale Aktivität garantiert, ebenfalls asymmetrische Ringöffnungen möglich sind und sich gegebenenfalls die Aktivitäten verbessern lassen.

5.1.2 Untersuchungen am klassischen Lautens-Katalysatorsystem

Zunächst sollte jedoch untersucht werden, welcher Art die Spezies bei der *in situ*-Technik nach dem Halogenaustauschprotokoll sind. In Kapitel 4.4.6 konnte gezeigt werden, dass sich die asymmetrische Hydrierung sowohl von Itakonsäuredimethylester als auch von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ unter Zusatz von NaI gar nicht mehr bzw. mit sehr geringer Aktivität durchführen lässt. Es wurden allerdings keine näheren Untersuchungen zum Katalysatorsystem durchgeführt. Daher sollte am aktuellen Beispiel des Halogenaustauschprotokolls überprüft werden, welchen Einfluss Iodid-Zusätze auf die verwendeten Katalysatorsysteme haben können.

Da sich der Ligand PPF-P'Bu₂ für die asymmetrische Ringöffnung am besten bewährt hat,^[22b] wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen lediglich mit diesem chiralen Liganden sowie dem achiralen DPPF durchgeführt. Von Lautens und Mitarbeitern wurde die aus dem Halogenaustauschprotokoll erhaltene Spezies lediglich als „ $[\text{Rh}(\text{PPF-P'Bu}_2)(\text{I})]$ “ postuliert.

Zunächst wurden orientierend Untersuchungen zum achiralen Liganden DPPF durchgeführt. Da der Ligand DPPF C₂-symmetrisch ist, vereinfachen sich die ³¹P-NMR-Spektren sowie deren Interpretation im Vergleich zum C₁-symmetrischen Liganden PPF-P'Bu₂ erheblich.

Die Auswertung der ³¹P-NMR-Spektren zeigt, dass im ersten Schritt zunächst COD gegen DPPF ausgetauscht wird, Abbildung 56 (unten).^[i] Es resultiert $[\text{Rh}_2(\text{DPPF})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ (**A**),^[ii] jedoch sind drei weitere Spezies in Lösung. Eine dieser drei Spezies (**B**, δ 23,4 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 152,9$ Hz) könnte $[\text{Rh}(\text{DPPF})_2]^+$ sein.^[iii] Die Spezies **C** und **D** sind nicht sicher zuzuordnen.

Nach der Zugabe des Silbersalzes und Abfiltrieren des AgCl enthält die Lösung wie erwartet das Dublett (δ 22,2 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 149,8$ Hz) des COD-Komplexes $[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (**E**).^[108] Die Signale des vermeintlichen $[\text{Rh}(\text{DPPF})_2]^+$ (**B**) sind wie zu erwarten weiterhin detektierbar, Abbildung 56 (Mitte).

[i] Das dies nicht immer so sein muss, wurde in Kapitel 4.4.4.2 für die Liganden DIPAMP und DPPE gezeigt.

[ii] Obwohl diese Spezies bisher nicht beschrieben ist, so weist doch die chemische Verschiebung und Kopplungskonstante des Dubletts darauf hin (δ 48,0 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 206,0$ Hz).

[iii] In Ref. [107] ist $[\text{Rh}(\text{DPPF})_2]\text{BPh}_4$ als Dublett mit δ 22,2 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 144$ Hz charakterisiert.

Mit der Addition des Bu_4NI ändert sich das Spektrum erneut. Neben dem bereits bekannten Signal des $[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{COD})]\text{BF}_4$ (**E**) sind zwei weitere Dubletts zu erkennen: **F**, δ 45,3 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 201,5$ Hz sowie (**G**), δ -38,9 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 89,4$ Hz.^[i]

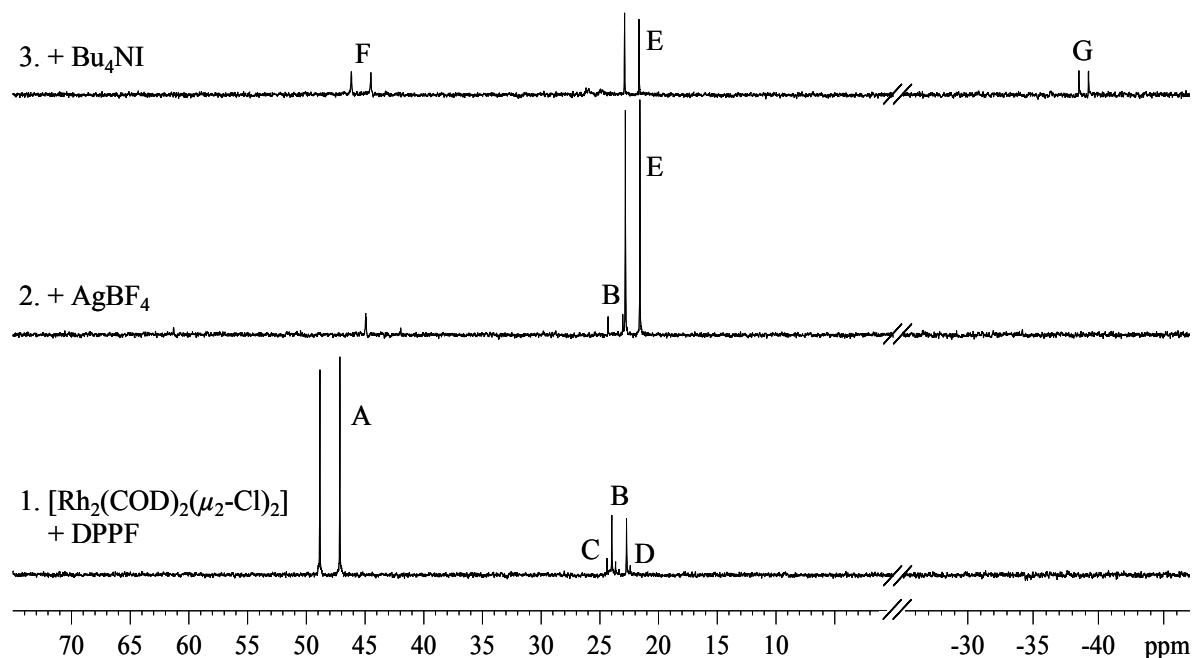


Abbildung 56: Reproduktion des Halogenaustauschprotokolls nach Ref. [22h] für den achiralen C_2 -symmetrischen Liganden DPPF mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (in THF-d_8). Die mit (**A**) bis (**G**) bezeichneten Spezies sind im fließenden Text näher erläutert.

Ersteres könnte hinsichtlich der chemischen Verschiebung sowie Kopplungskonstante durchaus dem postulierten Komplex „ $[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{I})]$ “ entsprechen, allerdings in dimerer Form als $[\text{Rh}_2(\text{DPPF})_2(\mu_2\text{-I})_2]$ in Analogie zu bekannten μ_2 -halogenverbrückten Spezies entsprechend Ref. [29a] sowie Kapitel 4.4. Die chemische Beschaffenheit der Spezies (**G**) mit negativer chemischer Verschiebung ist dagegen vollkommen unklar.

Es können zwar nicht alle Signale zugeordnet werden, trotzdem lässt sich feststellen, dass am Ende des Halogenaustauschprotokolls mehr als eine Spezies in Lösung ist.

Für den chiralen Liganden $\text{PPF-P}^t\text{Bu}_2$ wird vermutlich ebenfalls zunächst der erwartete Austausch des COD gegen den Bisphosphanliganden beobachtet, Spezies (**A'**) (neben weiteren unbekanntem Spezies) in Abbildung A33. Nach Zugabe des Silbersalzes resultiert der entsprechende COD-Komplex (**B'**). Durch anschließende Addition von Bu_4NI , Abbildung 57, werden die Spezies (**C'**) (δ 95,1 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 129,1$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 15,0$ Hz; 64,9 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 137,4$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 15,5$ Hz) und (**D'**) (δ 90,5 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 129,4$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 15,6$ Hz; 68,7 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 133,6$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 15,2$ Hz) erhalten. Für den Liganden $\text{PPF-P}^t\text{Bu}_2$ sind leider nicht sehr viele Komplexe mit ihren ^{31}P -NMR-Daten bekannt. So können wiederum weder Spezies (**C'**) noch (**D'**) sicher zugeordnet werden. Außerdem zeigt das finale ^{31}P -NMR-Spektrum ein weiteres Dublett (δ 93,5 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 135,1$ Hz) sowie zwei Singulett. Letztere könnten oxidierte Formen der Spezies in Lösung sein. Die Messung wurde deshalb mit großer Sorgfalt erneut

[i] Es ist interessant, dass das sehr stabile und als „inaktiv“ geltende $[\text{Rh}(\text{DPPF})_2]^+$ (**B**) nicht mehr zu detektieren ist.

durchgeführt, allerdings waren die beiden Singulets auch in der Wiederholungsmessung zu beobachten.

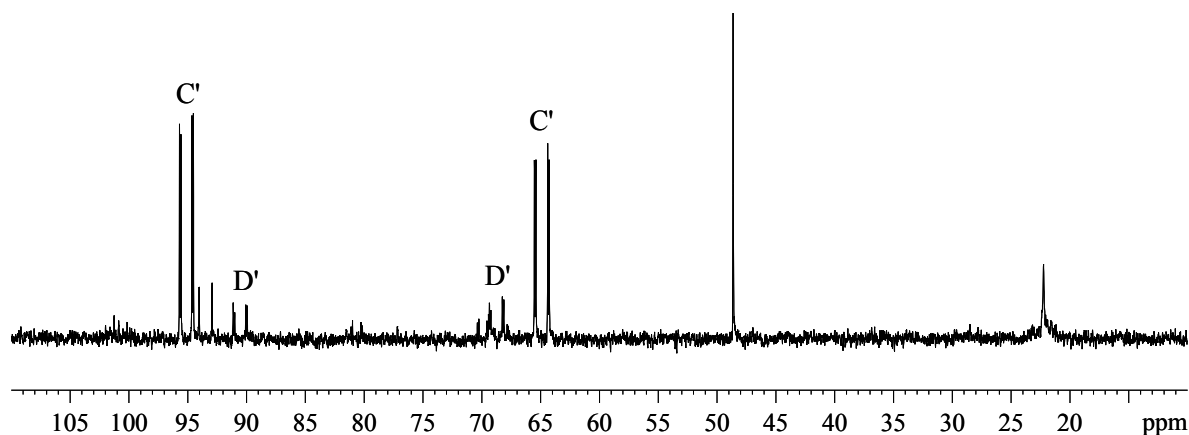


Abbildung 57: Finales $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Halogenaustauschprotokolls nach Ref. [22h] für den chiralen C_1 -symmetrischen Liganden PPF- $P'\text{Bu}_2$ (in THF- d_8).

Es zeigt sich also sowohl für DPPF als auch PPF- $P'\text{Bu}_2$, dass nach dem Halogenaustauschprotokoll keine einheitliche, definierte Spezies in Lösung ist. Unter der plausiblen Annahme, dass von den gebildeten Spezies nicht alle direkt katalytisch wirksam sind, kann davon ausgegangen werden, dass ein beträchtlicher Teil der eingesetzten Rhodiummenge nicht unmittelbar für die asymmetrische Ringöffnung zur Verfügung steht.

Da der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ einerseits sauber generierbar ist und sich andererseits durchaus bei der bisher ausschließlich verwendeten *in situ*-Technik bilden kann, sollte untersucht werden, ob er als aktive Spezies für die asymmetrische Ringöffnung geeignet ist.

5.1.3 Asymmetrische Ringöffnung mit Solvenskomplexen

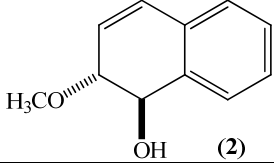
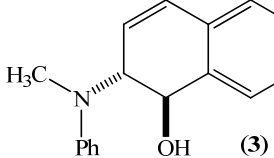
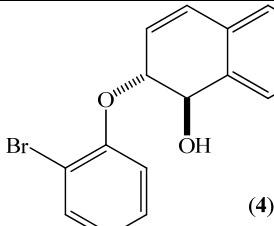
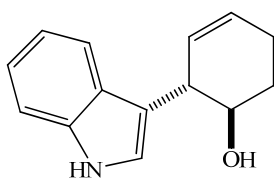
Vor der Durchführung der asymmetrischen Ringöffnung mit Solvenskomplexen wurden zunächst sowohl die Synthese und Charakterisierung der entsprechenden Diolenkomplexe $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-}P'\text{Bu}_2)(\text{NBD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{COD})]\text{BF}_4$ als auch deren Hydrierung zu den entsprechenden THF-Solvenskomplexen untersucht, Kapitel 2. Für die asymmetrische Ringöffnung des Modellsubstrates Oxabenzonorbornadien (**1**) wurde jeweils der frisch aus dem NBD-Komplex hergestellte THF-Solvenskomplex $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-}P'\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ als Katalysator verwendet. Unter Standardbedingungen (0,007 mmol $[\text{Rh}]$, 0,7 mmol Substrat, 5 ml THF, 50°C)^[i] wurden die Nukleophile Methanol, *N*-Methylanilin, *o*-Bromphenol sowie Indol getestet.^[109] Die zusammengefassten Ergebnisse sind den literaturbeschriebenen Werten gegenübergestellt, die durch *in situ*-Technik bzw. unter Anwendung des Halogenaustauschprotokolls erhalten wurden, Tabelle 12.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch direkten Einsatz des Solvenskomplexes $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-}P'\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ anstelle der *in situ*-Technik eine deutliche Erhöhung der Aktivität erzielt werden kann. Die Zeit bis zum vollständigen Umsatz beträgt z.B. für *N*-Methylanilin als Nukleophil mit dem THF-Solvenskomplex bei 50°C lediglich 45 min, während in der Ori-

[i] Dies entspricht im Prinzip den von Lautens und Mitarbeitern verwendeten Bedingungen.

nalarbeit mit „ $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{I})]^{cc}$ “ bei 80°C ^[i] 120 min benötigt werden, bei gleichem Verhältnis von Substrat zu Nukleophil (1:5).

Tabelle 12: Asymmetrische Ringöffnung von (1) mit Nukleophilen (nu) unter Standardbedingungen (0,007 mmol [Rh], 0,7 mmol Substrat, 5 ml THF).

Produkt	Katalysator	s/nu	T [°C]	Zeit [min] ^[iii]	i. A. [%]	ee [%] (R,R)
 (2)	<i>in situ</i> ^[22c]	1:5	80	900 ^[iii]	96	97
	$[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$	1:7	50	70	97	98,8
		1:1,1	50	35		
 (3)	„ $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{I})]^{cc}$ “ ^[22d,h]	1:5	80	120	96	92
	$[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$	1:5	50	45	95	98,0
		1:1,1	50	35		
 (4)	„ $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{I})]^{cc}$ “ ^[22d,h]	1:5	80	90	94	95
	$[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$	1:5	50	55	94	99,3
		1:1,1	50	40		
 (5)	„ $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{I})]^{cc}$ “ ^[22d,h]	1:5	80	30	93	97
	$[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$	1:5	50	70	95	98,9
		1:1,1	50	50		

Während sich die Reaktion mit der *in situ*-Technik bzw. mit „ $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{I})]^{cc}$ “ nicht bei Temperaturen von unter 80°C durchführen lässt,^[22b] läuft die asymmetrische Ringöffnung mit $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ selbst bei Raumtemperatur ab, natürlich deutlich langsamer als bei entsprechend höheren Temperaturen. Als Kompromiss zwischen moderater Temperatur und genügend hoher Aktivität wurde willkürlich 50°C ausgewählt. Weitere Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit wurden durchgeführt, siehe unten Abbildung 60.

Aus Tabelle 12 geht weiterhin hervor, dass stets vollständige Umsätze und sehr hohe isolierte Ausbeuten erzielt wurden.

Erstaunlich ist zudem, dass durch den Einsatz von $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ auch die optischen Ausbeuten z.T. erheblich steigen. Allerdings wurde bereits für die asymmetrische Hydrierung gezeigt, dass die Enantioselektivität sinkt, wenn sich in Lösung μ -halogenverbrückte Mehrkernkomplexe befinden, siehe Kapitel 4.4.6. Möglicherweise gilt das

[i] Entsprechend einer Faustregel lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10°C verdoppeln.

[ii] Die Umsätze für die Reaktionen mit dem Solvenskomplex wurden mittels HPLC bestimmt. Die Bedingungen finden sich im Anhang.

[iii] Dieser Wert ist kein optimierter Wert.

auch für die asymmetrische Ringöffnung von Oxabenzonorbornadien („Halogenaustauschprotokoll“).

Wie bereits in der Einleitung dargelegt, besteht der Vorteil der Anwendung von Rhodiumkomplexen darin, dass im Gegensatz zu Pd- oder Ni-katalysierten asymmetrischen Ringöffnungen die *trans*-Produkte gebildet werden. Die absolute Konfiguration der aus der Ringöffnung resultierenden Produkte wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse belegt. Für das Ringöffnungsprodukt (1*R*,2*R*)-5-Iodo-2-methoxy-1,2-dihydronaphthalen-1-ol (**6**)^[i] konnte die *trans*-Konfiguration, die bereits von Lautens und Mitarbeitern für Ringöffnungsprodukte beobachtet wurde, bestätigt werden.

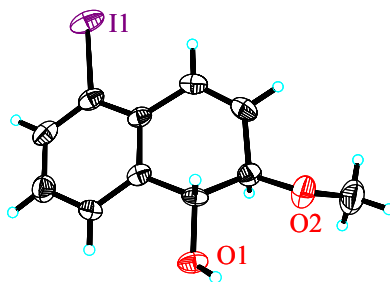


Abbildung 58: Röntgenkristallstruktur von (1*R*,2*R*)-5-Iodo-2-methoxy-1,2-dihydronaphthalen-1-ol (**6**); ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die OH- und die OMe-Gruppe sind *trans* zueinander angeordnet.

Alle Beispiele aus Tabelle 12 zeigen weiterhin, dass sich durch die Erniedrigung des Substrat/Nukleophil-Verhältnisses die Reaktionszeit noch einmal verkürzt (im Beispiel auf 35 min). Konsequenterweise sollte sich daher bei einer weiteren Erhöhung der eingesetzten Menge des Nukleophils die Aktivität noch weiter verringern. Dies wurde am Beispiel MeOH als Nukleophil getestet, jedoch zeigte sich, dass die Reaktion selbst in reinem MeOH (zumindest für das untersuchte System mit MeOH als Nukleophil) ohne weitere erwähnenswerte Desaktivierung abläuft.^[iii]

Im selben Zusammenhang wurde die asymmetrische Ringöffnung von (**1**) auch mit dem MeOH-Solvenskomplex des achiralen Liganden DPPF durchgeführt. Bei der Zugabe des rot/orangen Solvenskomplexes [Rh(DPPF)(MeOH)₂][BF₄] zu (**1**) wurde allerdings bereits makroskopisch deutlich, dass eine andere Reaktion abläuft. Während die Reaktionslösungen der asymmetrischen Ringöffnungen stets orange waren, konnte hier ein Farbwechsel nach grünbraun über orangebraun innerhalb von 15 min beobachtet werden. Mit der Zeit bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach etwa 2 h war die Reaktion beendet, was sich makroskopisch durch einen erneuten Farbwechsel zu orange zeigte. Als ausschließliches Produkt wurde das Cyclodimerisierungsprodukt (**7**) von Oxabenzonorbornadien (**1**) detektiert, dessen Röntgenkristallstrukturanalyse in Abbildung 59 dargestellt ist.

[i] Die Ringöffnungsprodukte von (**1**) lassen nur wenige weitere Derivatisierungen zu. Durch die Einführung einer funktionellen Gruppe wie z.B. Cl, I, OR können im Anschluss an die asymmetrische Ringöffnung Folgereaktionen durchgeführt werden, die zu pharmazeutisch relevanten Strukturen führen. Aus patentrechtlichen Gründen ist lediglich die Röntgenkristallstruktur des Ringöffnungsproduktes abgebildet.^[109]

[ii] Lediglich bei geringeren Temperaturen (30°C und 40°C) wurde ein nennenswertes Absinken der Reaktionszeiten beobachtet.

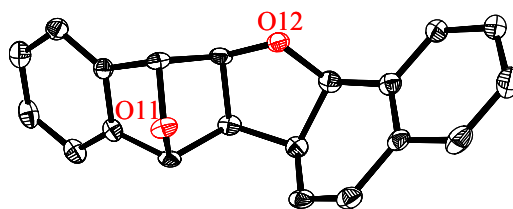


Abbildung 59: Röntgenkristallstruktur von (7); ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Dieselbe Reaktion, bei der chirale Derivate polycyclischer Tetrahydrofurane gebildet wurden, wurde leider ebenfalls kürzlich von Hayashi und Mitarbeitern gezielt untersucht.^[110] Daher wurden keine weiteren Untersuchungen zu dieser Nebenreaktion durchgeführt.

Wie oben bereits angedeutet, wurden Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der asymmetrischen Ringöffnung von (1) mit *N*-Methylanilin als Nukleophil durchgeführt. In Abbildung 60 sind die Umsatz-Zeit-Kurven bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

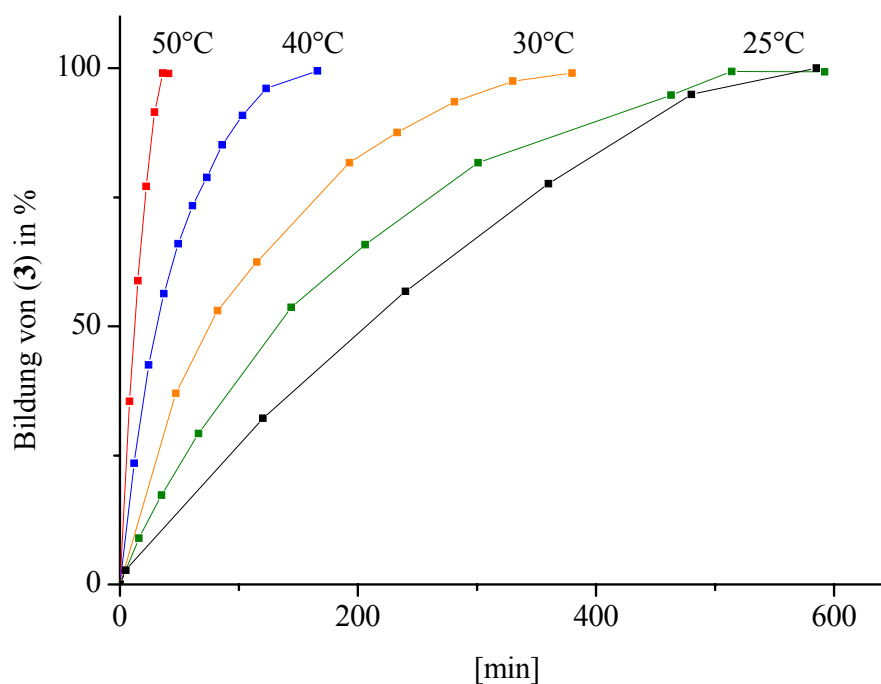


Abbildung 60: Temperaturabhängigkeit für die asymmetrische Ringöffnung von (1) mit *N*-Methylanilin. Bedingungen: 0,01 mmol $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$, 1 mmol (1), 1 mmol *N*-Methylanilin. Die schwarze Kurve entspricht der *in situ*-NMR-Messung, siehe Abbildung 61, bei 25°C.

Es zeigt sich nicht nur, dass eine sehr ausgeprägte Temperaturabhängigkeit besteht – die Bildung von (3) dauert bei 50°C 35 min, bei 25°C dagegen bereits über 500 min – sondern noch einmal, dass im Gegensatz zum Lautens-System die Reaktion auch bei Raumtemperatur abläuft.

Die Betrachtung der Umsatz-Zeit-Kurven ergibt jedoch, dass sich die Reaktion einheitlich weder als Reaktion 1. noch 0. Ordnung beschreiben lässt. Michaelis-Menten-Kinetik scheint zur Quantifizierung besser geeignet zu sein; allerdings ist die Zahl der zur Verfügung stehenden Daten zu gering.

Für weitere Untersuchungen wurde die asymmetrische Ringöffnung von **(1)** mit *N*-Methylanilin *in situ*-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Spektrenauswertung lässt vermuten, dass die Reaktion durch eine Produktinhibierung gekennzeichnet ist.

Während im ^1H -NMR-Spektrum der Umsatz von **(1)** sowie die Bildung von **(3)** sichtbar sind, Abbildung 61, weist das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 62) bei etwa 32% Umsatz von **(1)** zwei Komplexe in Lösung im Verhältnis von 47:53 auf.

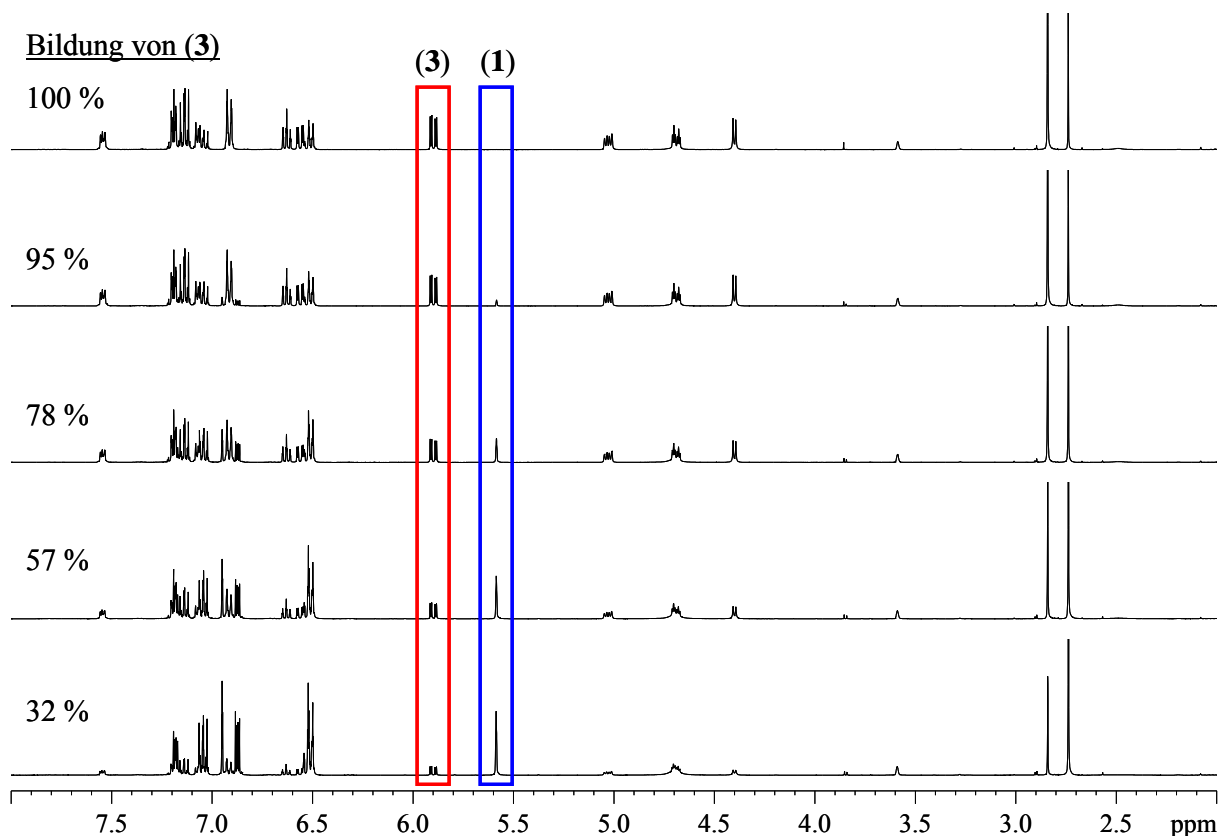


Abbildung 61: *In situ*- ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der asymmetrischen Ringöffnung von **(1)** mit *N*-Methylanilin unter Standardbedingungen.

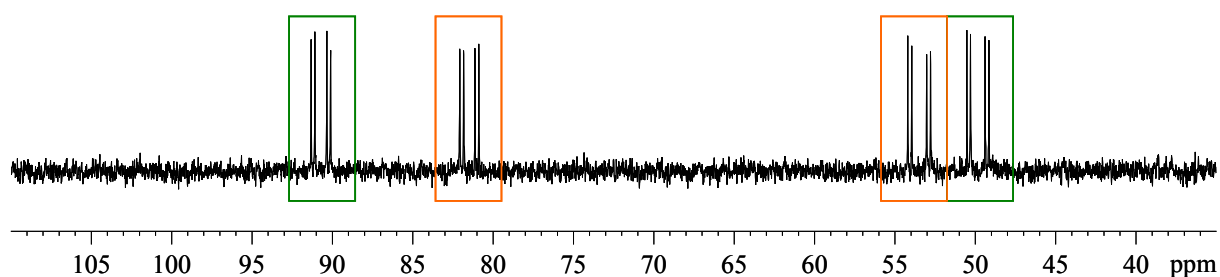


Abbildung 62: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung aus Abbildung 61 bei 32% Umsatz des Oxabenzonorborens **(1)**. Das Verhältnis von Substrat- (orange) zu Produktkomplex (grün) ist etwa 47:53.

Neben den zwei Doppeldubletts des offensichtlichen Major-Substratkomplexes ^[i] sind zwei weitere Doppeldubletts detektierbar, die durch ein unabhängiges Experiment einem Komplex

[i] Im Spektrum sind die Signale des diastereomeren Minor-Substratkomplexes aufgrund der geringen Intensität nicht sichtbar.

mit dem Produkt zugeordnet werden konnten.^[i] Wie zu erwarten, nimmt die Konzentration an Produktkomplex mit steigendem Umsatz zu (bei 95% Umsatz von **(1)** beträgt das Verhältnis von Produkt- zu Substratkomplex 70:30). Erst bei vollständigem Verbrauch von **(1)** verschwinden naturgemäß die Signale des Major-Substratkomplexes. Der Befund der Aktivitätsabnahme mit steigendem Umsatz der Ringöffnung (Abbildung 60) erlaubt als Möglichkeit der Interpretation also auch eine Produktinhibierung.

5.1.4 Mikrowellenunterstützte asymmetrische Ringöffnung

Die ersten Publikationen, die die Verwendung von Mikrowellen zur Beschleunigung von Reaktionen beschrieben, wurden in der Mitte der 1980er Jahre veröffentlicht.^[111] Wegen der zunächst geringen Reproduzierbarkeit und Kontrollierbarkeit setzten sich Mikrowellen in der organischen Synthese erst mit der Zeit durch. Seit den späten 1990er Jahren ist allerdings eine große Zahl von Artikeln zum Thema erschienen. Darin wird nicht nur beschrieben, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmter chemischer Reaktionen von Stunden auf Minuten verringern lassen, sondern auch, dass Nebenreaktionen reduziert und Ausbeuten erhöht werden können.^[112]

Als Nachteil der mikrowellenassistierten Synthese wurde aufgrund der typischerweise hohen Temperaturen die mangelnde Anwendbarkeit in enantioselektiven Synthesen gesehen. Die Voraussetzung für eine hohe Enantioselektivität ist eine möglichst große Differenz in der Aktivierungsenergie für die Prozesse, die zu den beiden Enantiomeren führen. Je höher die Reaktionstemperatur, desto größer muss im Allgemeinen der Energieunterschied sein, um gleich hohe Selektivitäten zu erreichen.^[112a] Nichtsdestotrotz gibt es einige Beispiele, die enantioselektive Reaktionen mit chiralen Übergangsmetallkomplexen in Gegenwart von Mikrowellen beschreiben,^[113] wengleich es für Rh-Komplexe meines Wissens bislang lediglich zwei Beispiele gibt.^[114]

In Kooperation mit der Firma Esteve in Barcelona, Spanien, wurde daher die mikrowellenunterstützte asymmetrische Ringöffnung von **(1)** mit $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ untersucht.^[ii]

Die bereits in der Literatur beschriebenen Probleme bei der Reproduzierbarkeit mit Mikrowellen konnten auch hier beobachtet werden, besonders bei niedrigeren Temperaturen wie etwa 30°C. Die beste Reproduzierbarkeit zeigte sich bei einer Temperatur von 50°C. Von 6 durchgeführten Versuchen zur Bildung von **(3)** unter Standardbedingungen (siehe Tabelle 13) ergaben 5 nach 10 min einen Umsatz von mindestens 95%, einer einen von lediglich 75%. Bei höheren Temperaturen wurde kein weiterer nennenswerter Aktivitätsgewinn gegenüber 50°C erzielt. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.^[115]

[i] Dazu wurde das Ringöffnungsprodukt **(3)** mit einer Lösung des Solvenskomplexes $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ versetzt. Die chemische Verschiebung dieses Produktkomplexes (³¹P-NMR: δ 90,6 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 158$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 38$ Hz; 49,7 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 185$ Hz, $J_{\text{P-P}} = 38$ Hz) auf der ¹⁰³Rh-NMR-Skala entspricht 531 ppm.

[ii] Die mikrowellengestützten Ringöffnungen wurden an einer Mikrowelle Discover der Firma CEM durchgeführt.

Tabelle 13: Mikrowellenunterstützte asymmetrische Ringöffnung von (1) mit verschiedenen Nucleophilen (0,007 mmol [Rh], 0,7 mmol Substrat, 5 ml THF, 20 W).

Nucleophil	Katalysator	s/nu	T [°C]	Zeit [min]	i. A. [%]	ee [%]
MeOH	THF-Solvenskomplex	1:1	50	5	96	96,5
HNMePh	THF-Solvenskomplex	1:1	50	5	98	94,1
<i>o</i> -Bromphenol	THF-Solvenskomplex	1:1	50	15	95	99,1
Indol	THF-Solvenskomplex	1:1	50	10	88	nicht ermittelt

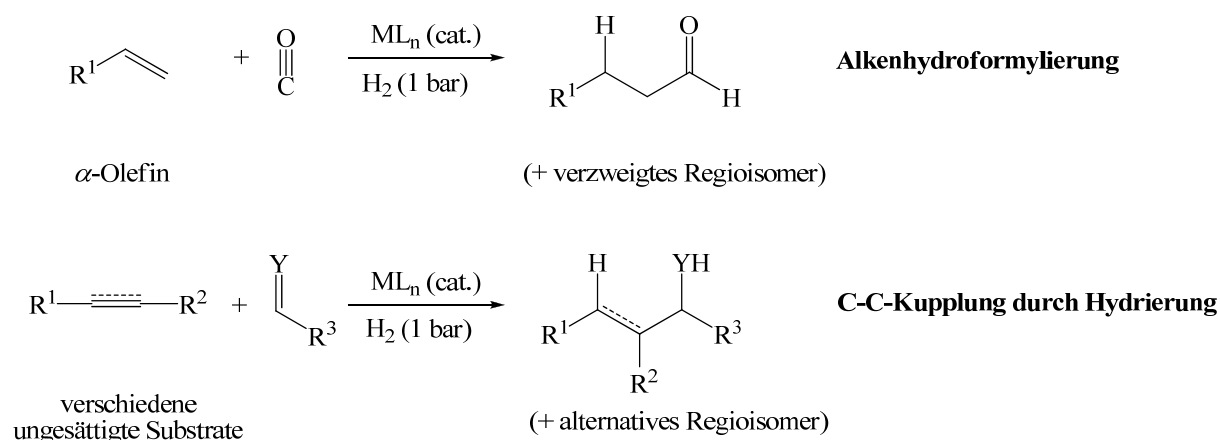
Es zeigt sich, dass durch die Anwendung des Solvenskomplexes $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ unter Mikrowellenstrahlung gegenüber dem thermischen Heizen ein nochmaliger Aktivitätsgewinn erzielt werden kann. Für MeOH sowie *N*-Methylanilin z.B. sinkt die Reaktionszeit von 35 min, vgl. Tabelle 12, auf jeweils 5 min.

Erstaunlicherweise liegen die ermittelten *ee*-Werte in dem Bereich, der auch durch thermisches Heizen erreicht wurde. In den Fällen, in denen MeOH und *N*-Methylanilin als Nucleophile eingesetzt wurden, sinkt die optische Ausbeute lediglich um etwa 2%.

5.2 C-C-Bindungsknüpfung unter Hydrierbedingungen

5.2.1 Einleitung

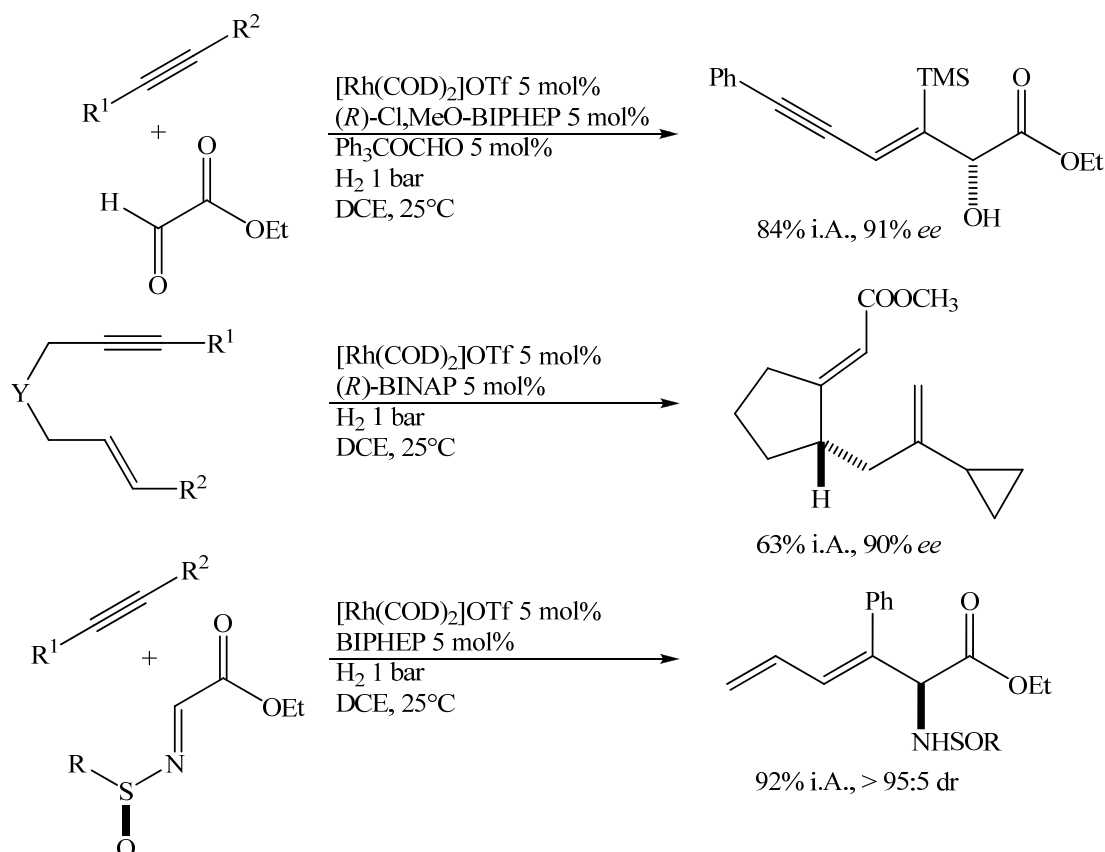
Eine weitere der in Kapitel 1.3 genannten Katalysen, die u.a. mit *in situ* generierten Rh-Bisphosphan-Komplexen ^[i] durchgeführt werden, ist die reduktive C-C-Bindungsknüpfung nach Krische *et al.* ^[28] Dabei konnten Krische und Mitarbeiter zeigen, dass die Bildung von C-C-Bindungen unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung erzielt werden kann. Aktuelle Studien belegen außerdem, dass C-C-Knüpfungen Iridium- und Ruthenium-katalysiert unter Transferhydrierbedingungen ablaufen können. ^[116] Die Studien repräsentieren damit die ersten systematischen Untersuchungen zur hydrierenden C-C-Kupplung, die über die Hydroformylierung hinaus gehen, Schema 13.



Schema 13: Hydroformylierung und C-C-Kupplung durch Hydrierung im Vergleich.

[i] Einige dieser reduktiven C-C-Bindungsknüpfungen werden auch mit Monophosphanliganden durchgeführt.

Bisher gelang auf diese Weise die Rhodium-komplekxkatalysierte intra- sowie intermolekulare reduktive Kupplung von Enonen und Enalen mit Aldehyden und Ketonen,^[117] die intermolekulare reduktive Kupplung von 1,3-Cyclohexadien mit α -Ketoaldehyden,^[118] die intermolekulare reduktive Kupplung von 1,3-Eninen und 1,3-Dienen mit α -Ketoaldehyden und Iminoacetaten,^[119] die reduktive Cyclisierung von 1,6-Dienen und 1,6-Eninen,^[120] die Carbocyclisierung von acetylenischen Aldehyden,^[121] die (Z)-Dienylierung von Acetylen und Aldehyden oder Iminen^[122] sowie die Hydroacylierung durch Kupplung von vinylierten Aromaten und Anhydriden.^[123]



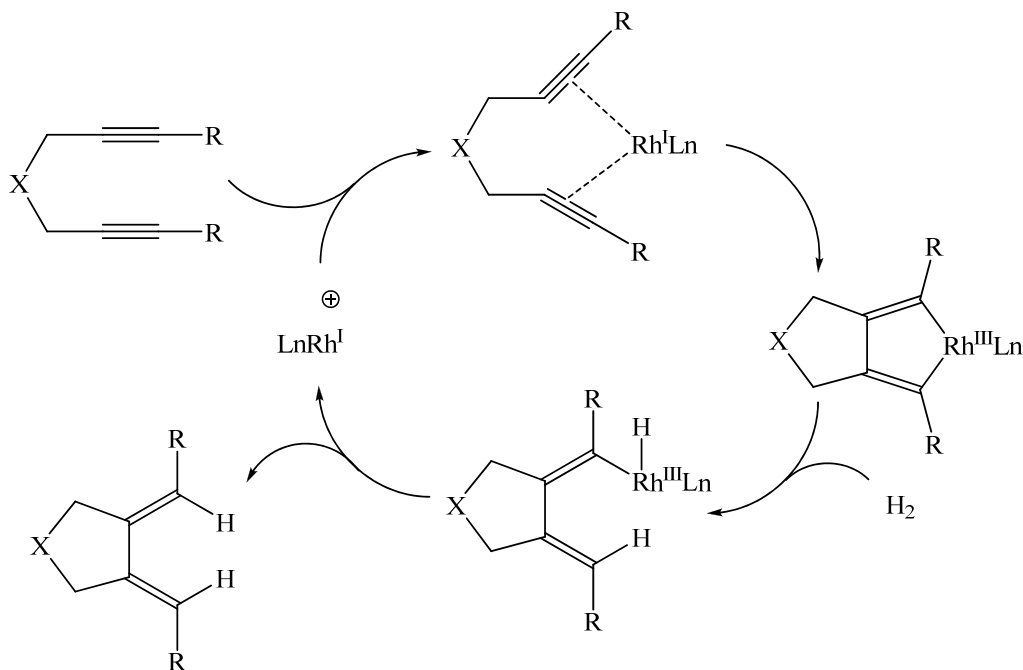
Schema 14: Katalytische C-C-Bindungsknüpfungen unter Hydrierbedingungen nach Krische *et al.*^[28]

Alle Reaktionen laufen i.d.R. bei Raumtemperatur, 1 bar Wasserstoffdruck und meist in DCE als Lösungsmittel ab. Das Substrat/Katalysator-Verhältnis ist meist sehr klein, belegt aber prinzipiell die Möglichkeit des katalytischen Zyklus.^[i] Allerdings bietet es auch Raum für Optimierungen. Der Katalysator wird häufig *in situ* aus $[Rh(COD)_2]OTf$ und einem entsprechenden Bisphosphan gebildet.

In Abhängigkeit von den verwendeten Substraten werden von Krische und Mitarbeitern verschiedene Mechanismen für die reduktive C-C-Bindungsknüpfung in Betracht gezogen. Unklar ist, welche Bindungsknüpfung (C-H (Hydrometallierungsmechanismus) oder C-C (oxidativer Kupplungsmechanismus)) der anderen vorausgeht und ob es sich um eine homo- oder heterolytische Wasserstoffaktivierung handelt.

[i] Darüber hinaus wird teilweise kein vollständiger Umsatz erreicht.

Für die reduktive Cyclisierung von 1,6-Diinen mit einem Rh/BINAP bzw. Rh/BIPHEP-System, die im Rahmen dieser Arbeit als Modellreaktion untersucht werden sollte,^[i] wird aktuell der Mechanismus favorisiert, in dem zunächst eine oxidative Kupplung der Mehrfachbindungen und anschließend eine homolytische Aktivierung des Wasserstoffs erfolgt, Schema 15.^[ii]



Schema 15: Von Krische *et al.* vorgeschlagener Mechanismus für die reduktive Cyclisierung von 1,6-Diinen.

In Kapitel 3.3 wurde der dimere Komplex $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2^{2+}$ ausführlich charakterisiert. Aus der Analogie der Bildungsbedingungen dieses Dimers mit den Reaktionsbedingungen der reduktiven Cyclisierung von 1,6-Diinen ($[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$, H_2 , DCE) ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zu erwarten, dass sich während der Cyclisierung intermediär $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2^{2+}$ bildet.

Es sollte daher überprüft werden, ob sich in diesen Fällen die aromatenverbrückte Spezies *in situ* tatsächlich bildet und ob sie sich als Präkatalysator einsetzen lässt um Untersuchungen zum Mechanismus mittels des definierten Komplexes in Lösung durchführen zu können. Ähnlich wie in Kapitel 4.1 für die asymmetrische Ringöffnung beschrieben, sollte versucht werden, durch die Wahl des geeigneten Katalysators anstelle der bisher üblichen *in situ*-Technik die in der Literatur beschriebene Aktivität zu verbessern sowie die Reaktion mechanistisch etwas besser zu verstehen.

5.2.2 Untersuchungen zur *in situ*-Technik

Folgende 1,6-Diine wurden als Modellssubstrate in die Untersuchungen zur reduktiven Cyclisierung einbezogen, Abbildung 63. 1,6-Diin (**8**) wurde ausführlicher untersucht, weil in Ref.

[i] Als Modellssubstrate für diese Arbeit wurden die 1,6-Diine auch deshalb gewählt, da sich die Systeme durch nur ein einziges Substrat in Lösung besonders aus kinetischer Sicht erheblich weniger komplex gestalten. Die jeweiligen Reaktionsprodukte sind keine optisch aktiven Substanzen. Als Ligand hätte sich also *rac*-BINAP angeboten, dieses stand jedoch nicht zur Verfügung. Stattdessen wurde mit (*S*)-BINAP gearbeitet.

[ii] Persönliche Mitteilung M. J. Krische.

[120b] bei einem Substrat/Katalysator-Verhältnis von 33 lediglich eine isolierte Ausbeute von 63% erreicht wurde.

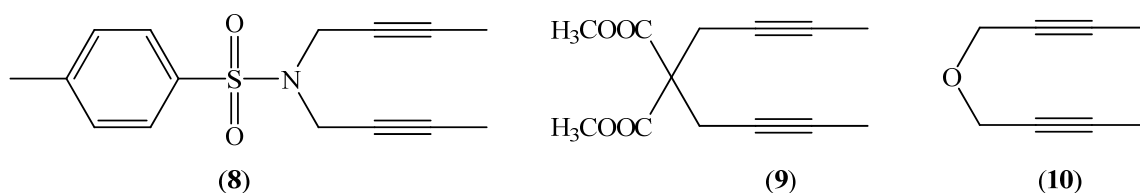
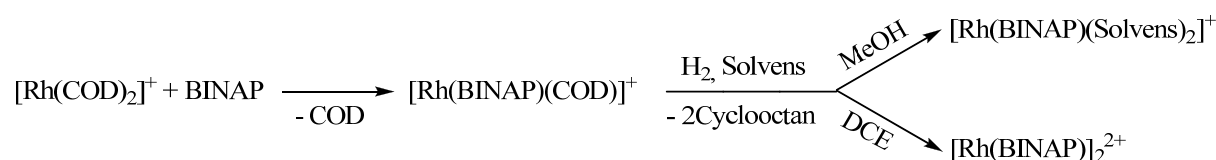


Abbildung 63: Ausgewählte 1,6-Diine für die systematischen Untersuchungen zur reduktiven C-C-Bindungsknüpfung.

Zunächst wurde die Katalysatorpräformierung entsprechend der Literaturvorschrift untersucht. Nach klassischen Vorstellungen und mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit sollte sie formal nach Schema 16 verlaufen.

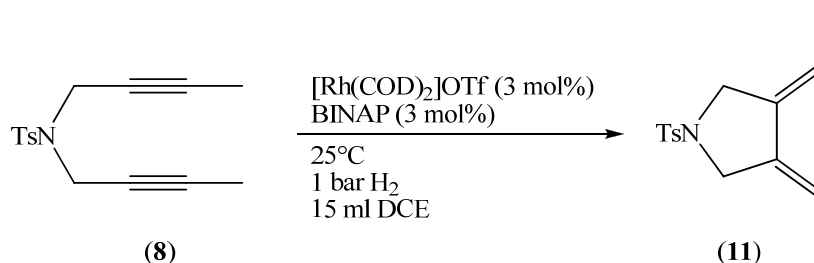


Schema 16: Katalysatorpräformierung unter Anwendung der *in situ*-Technik in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. (Die jeweiligen Endprodukte sind prinzipiell in dieser Arbeit durch Röntgenkristallstrukturanalysen nachgewiesen.)

Die Bildung des $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ kann zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie belegt werden. Nach dem Umsetzen von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ und BINAP wird im ^{31}P -NMR-Spektrum das bekannte Dublett des COD-Komplexes beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen des gebundenen COD auch die des freien COD beobachtet, Abbildung A34.^[i] Die vollständige Hydrierung des COD des $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ in DCE wurde bereits in Kapitel 2 untersucht. Sie dauert etwa 37 min. Wie in Kapitel 3 beschrieben ist, resultiert $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$.

Die Untersuchungen zeigen also, dass sich entsprechend Literaturangaben zweifelsfrei das aromatenverbrückte Dimer $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$ in Lösung bildet.

Zunächst wurde der Wasserstoffverbrauch für die reduktive Cyclisierung von **(8)**, Schema 17, unter den in der Literatur beschriebenen *in situ*-Bedingungen^[120b] gemessen, Abbildung 64.



Schema 17: Reaktionsschema der reduktiven Cyclisierung von **(8)** nach Ref. [120b].

[i] Aus UV-Messungen folgt, dass die Umsetzung des $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ mit BINAP überraschenderweise etwa 30 min dauert.^[78]

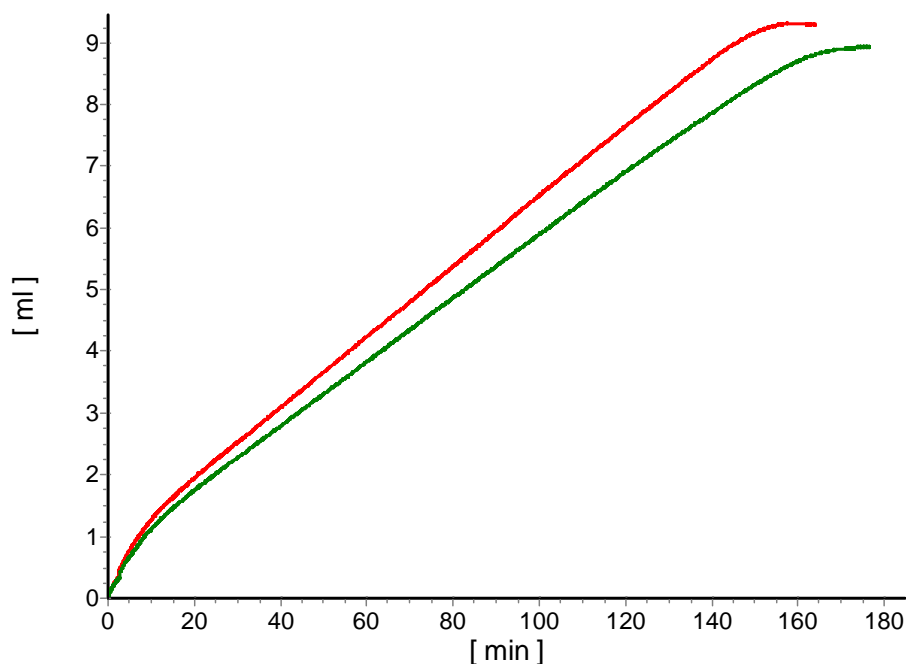


Abbildung 64: Wasserstoffaufnahmezeitverlauf für die reduktive Cyclisierung von **(8)**. (Bedingungen: 0,01 mmol $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$, 0,01 mmol BINAP, 0,33 mmol Substrat, 25°C, 1 bar Wasserstoffdruck, 10 ml DCE entsprechend Ref [120b]).

Die Reproduzierbarkeit der beiden Versuche ist relativ gut.^[i] Es wird deutlich, dass ein nahezu vollständiger Umsatz des 1,6-Diins (**8**) erreicht wird. Die Wasserstoffaufnahmezeitverlauf ist – allerdings erst nach etwa 1 ml Wasserstoffverbrauch – etwa linear. Dieser eine Milliliter entspricht vermutlich der Hydrierung des COD, welches mit dem Präkatalysator in das System gebracht wurde.^[ii]

Nach Beendigung der Cyclisierung findet eine weitere, allerdings sehr langsame Wasserstoffaufnahme statt, vgl. auch die graue Kurve in Abbildung 65. Denkbar ist, dass an dieser Stelle eine weitere Hydrierung des Cyclisierungsproduktes (**11**) beobachtet wird, die bereits von Krische und Mitarbeitern wahrgenommen wurde. Die GC/MS-Analytik zeigt in Analogie zu diesen Beobachtungen neben dem Zielprodukt (**11**) Peaks, deren Molmasse um 2 höher ist als die des Cyclisierungsproduktes.

Die bis auf den unmittelbaren Anfang prinzipiell lineare Wasserstoffaufnahme entspricht einer Reaktion nullter Ordnung (d.h. die Produktbildungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Substratkonzentration). Dies lässt sich durch zwei Modelle erklären. Entweder handelt es sich um Michaelis-Menten-Kinetik im Sättigungsbereich.^[iii] Dann müssten im ^{31}P -NMR-Spektrum während der Reaktion nur Substratkomplexe zu detektieren sein. Oder aber der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (rds) für die Bildung von (**11**) liegt *vor* der Diinkoordination.

[i] Hier muss man bedenken, dass kein definierter Katalysator verwendet wurde, sondern mit der *in situ*-Technik die eigentlich aktive Spezies erst gebildet werden muss. Daneben spielen die Wasserstofflöslichkeit, die Equilibrierung der Temperatur sowie des Lösungsmitteldampfdrucks eine Rolle.

[ii] Für 0,33 mmol Substrat (**8**) wird ein Wasserstoffverbrauch von 8,1 ml erwartet. Die vollständige Hydrierung des COD in 0,01 mmol $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ verbraucht 0,04 mmol H_2 , das entspricht unter den Reaktionsbedingungen einem Volumen von ca. 0,98 ml.

[iii] Dies gilt z.B. für die asymmetrische Hydrierung von β -Dehydroaminosäurederivaten.^[124] Ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Solvenskomplex und Substrat führt zu diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexen. Die sich anschließende oxidative Addition von Wasserstoff ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus.

Die Unabhängigkeit der Produktbildungsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration wurde zunächst durch Variation des Substrat/Katalysator-Verhältnisses näher untersucht. Die Reaktion konnte bis zu einem s/c von 1:650 erfolgreich durchgeführt werden.^[i] In allen Fällen wurde im Rahmen der Reproduzierbarkeit derselbe Anstieg in der Wasserstoffaufnahmekurve erhalten, Abbildung 65.

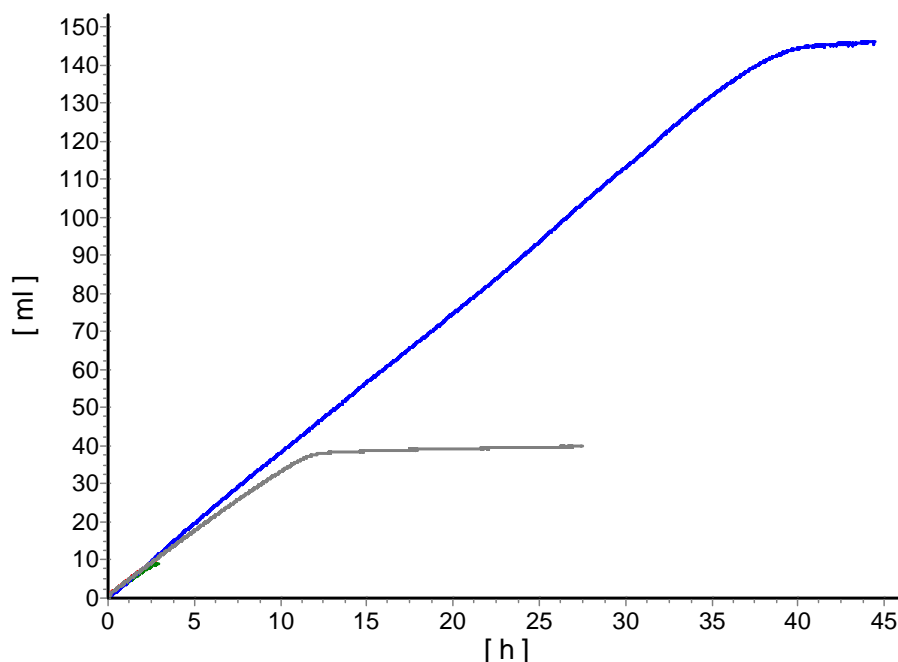


Abbildung 65: Wasserstoffaufnahmekurve für die reduktive Cyclisierung von (**8**) unter Variation des Substrat/Katalysator-Verhältnisses. Bedingungen: 0,01 mmol $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$, 0,01 mmol BINAP, 25°C, 1 bar Wasserstoffdruck, 15 ml DCE. Substratkonzentration: 0,33 mmol (rot, grün, vgl. Abbildung 64), 1,6 mmol (grau), 6,5 mmol (blau).

Für den Fall, dass es sich um Michaelis-Menten-Kinetik im Sättigungsbereich handelt, sollten sich im ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BINAP})_2](\text{OTf})_2$ und dem 1,6-Diin (**8**) in Dichlorethan Signale für einen Substratkomplex detektieren lassen. Sollte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor der Substratkoordination liegen, so wären im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich die Signale des aromatenverbrückten Dimers $[\text{Rh}(\text{BINAP})_2](\text{OTf})_2$ sichtbar. In Abbildung 66 ist das entsprechende ^{31}P -NMR-Spektrum abgebildet. Es sind lediglich Signale des aromatenverbrückten Dimers zu sehen.

Aus diesen Untersuchungen folgt also, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor der Substratkoordination liegen sollte. In diesem Fall sollte die Reaktion außerdem unabhängig vom Wasserstoffdruck und dem gewählten Substrat sein.

[i] Damit ließ sich bereits im Vergleich zur Originalarbeit^[120b] das Substrat/Katalysator-Verhältnis von 1:33 (bei 63% Umsatz) auf 1:650 (bei 100% Umsatz) steigern.

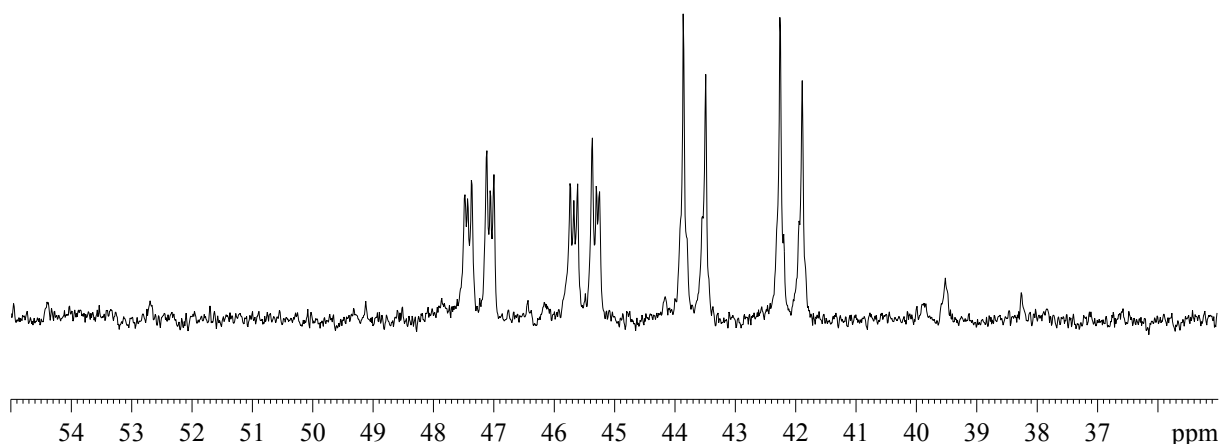


Abbildung 66: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$, BINAP und dem 1,6-Diin (**8**) (Rh:BINAP:Substrat = 1:1:100) in CD_2Cl_2 .

Zur orientierenden Untersuchung der Druckunabhängigkeit der Reaktion wurde diese im Autoklaven bei 10 bar durchgeführt. Unter ansonsten identischen Bedingungen wurde nach etwa 2 h ein Umsatz von 95% erhalten. Dies entspricht in etwa der Zeit, die unter 1 bar Wasserstoffdruck benötigt wird, vgl. Abbildung 64. Im Rahmen der Reproduzierbarkeit wird also eine zumindest ähnliche Aktivität gefunden. Die Produktbildungsgeschwindigkeit ist offensichtlich nicht von der Wasserstoffkonzentration abhängig.^[i]

Schließlich wurde überprüft, wie die reduktive Cyclisierung vom verwendeten Substrat abhängt. Dazu wurden die Wasserstoffaufnahmekurven für die reduktiven Cyclisierungen der Substrate (**9**) und (**10**) unter den von Krische *et al.* verwendeten Standardbedingungen aufgenommen, Abbildung 67.

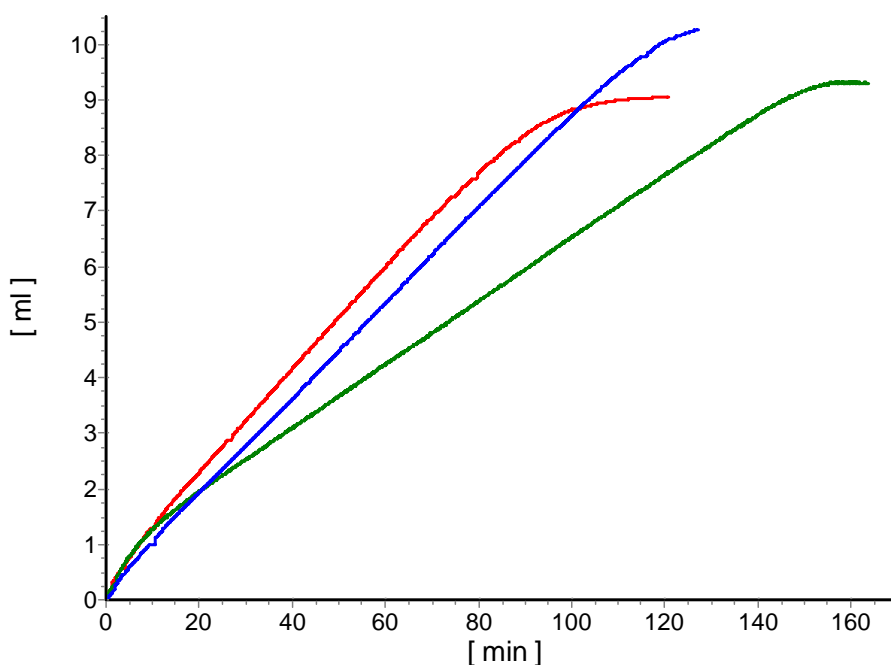


Abbildung 67: Wasserstoffaufnahmekurve für die reduktive Cyclisierung verschiedener 1,6-Diine: (**8**) (grün), (**9**) (blau), (**10**) (rot).

[i] Für den Fall der Teilreaktionsordnung von 1 für den Wasserstoff, hätte bei einer Verzehnfachung des Drucks auch eine etwa 10-fach erhöhte Aktivität beobachtet werden müssen.

Zunächst fällt auf, dass die Anstiege der Kurven als Aktivität für die Substrate **(9)** und **(10)** zwar untereinander relativ gut, aber nicht mit denen des 1,6-Diins **(8)** übereinstimmen. Dennoch zeigen diese orientierenden Befunde zumindest eine relativ ähnliche Aktivität für die untersuchten 1,6-Diine.

Die Umsätze für die Substrate **(9)** und **(10)** sind ebenfalls vollständig und es wird auch eine lineare Wasserstoffaufnahme beobachtet, allerdings bereits von Beginn der Reaktion an. Durch die höhere Geschwindigkeit der reduktiven Cyclisierung verschwindet möglicherweise die Differenz zwischen Diolefinhydrierung und Cyclisierung.

Aus den Untersuchungen ergibt sich also, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die reduktive Cyclisierung von 1,6-Diinen vor der Substratkoordination liegt. Somit wäre die Spaltung des aromatenverbrückten Dimers in eine „monomere“ Einheit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, vgl. Schema 15. Alle Folgeschritte wären schneller und damit praktisch kinetisch nicht zugänglich. Dies kann durch den direkten Einsatz des Dimers als Präkatalysator überprüft werden.

5.2.3 Untersuchungen mit dem aromatenverbrückten Dimer $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2^{2+}$

Wie im Fall der asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Olefinen sowie der asymmetrischen Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen beobachtet, lässt sich die Aktivität der jeweiligen Reaktionen drastisch erhöhen, wenn mit diolefinfreien Katalysatoren gearbeitet wird, sprich dem Solvenskomplex. Da die hypothetische Spezies „ $[\text{Rh}(\text{BINAP})]^{+cc}$ “ nach Schema 15 in Dichlorethan dem aromatenverbrückten Dimer entspricht, sollte die reduktive Cyclisierung von 1,6-Diinen mit $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$ als Präkatalysator ebenfalls ablaufen. Abbildung 68 zeigt die Wasserstoffaufnahmekurve für die reduktive Cyclisierung von **(8)** mit $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$ im Vergleich zur *in situ*-Technik.

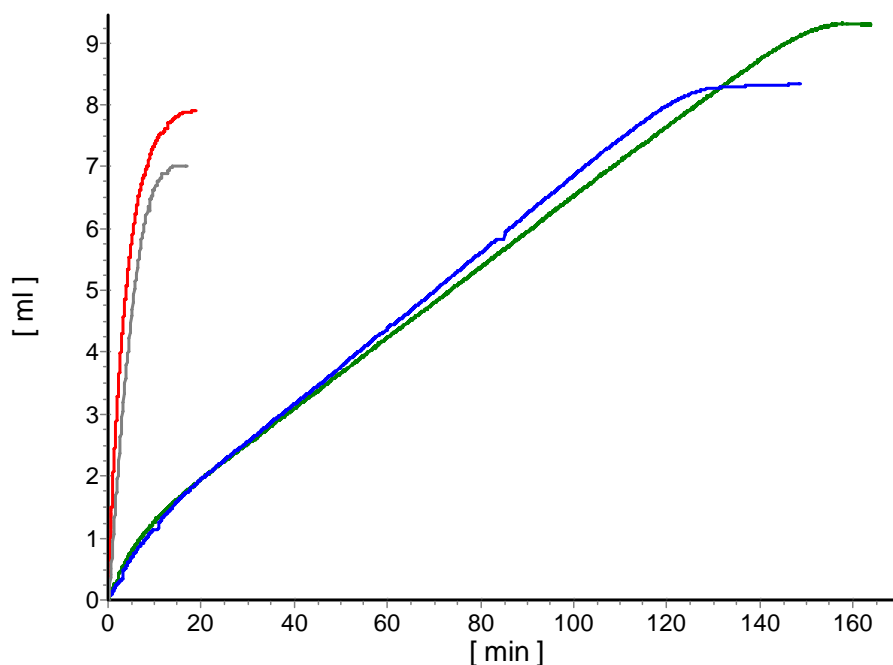
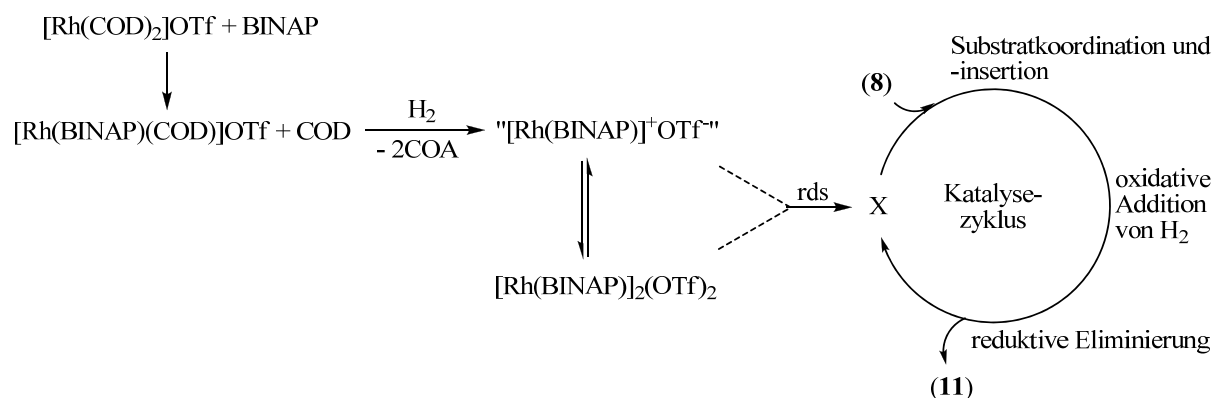


Abbildung 68: Vergleich der Wasserstoffaufnahmekurven für die reduktive Cyclisierung von **(8)** mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}/\text{BINAP}$ (*in situ*-Technik, grün), mit $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$ (blau) und mit $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{OTf}$ in MeOH (grau) sowie THF (rot).

Mit $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$ wird im Rahmen der Reproduzierbarkeit etwa die gleiche Aktivität erreicht wie mit der *in situ*-Technik.

Alle bisher vorliegenden Befunde sprechen für die in Schema 18 gezeigte Reaktionssequenz. Das Zerfallen des aromatenverbrückten Dimers in die aktive, wahrscheinlich monomere Spezies ist der eigentliche geschwindigkeitsbestimmende Schritt (rds) sowohl bei der *in situ*-Bildung des Katalysators als auch beim direkten Einsatz des Dimers.^[i]



Schema 18: Vorgeschlagene Reaktionssequenz für die reduktive Cyclisierung von (8).^[i]

Die aus der Hydrierung wohl zunächst entstehende und als „ $[\text{Rh}(\text{BINAP})]\text{OTf}$ “ bezeichnete monomere Spezies ist aufgrund ihrer Kurzlebigkeit bzw. geringen Stabilität im Vergleich zum Substratkomplex mit dem 1,6-Diin bzw. zur dimeren Spezies nicht im ^{31}P -NMR-Spektrum detektierbar. Es ist beispielsweise vorstellbar, dass es sich um einen Komplex handelt, der zu dem von Weller und Mitarbeitern beschriebenen^[65] analog ist und in dem die Einheit „ $[\text{Rh}(\text{BINAP})]^+$ “ durch ein Molekül Dichlorethan stabilisiert wird.

Wenn der Zerfall des Dimers $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$ tatsächlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der reduktiven Cyclisierung von 1,6-Diinen ist, bei der das Dimer als Präkatalysator eingesetzt wurde, dann sollte sich durch die Wahl eines geeigneteren Lösungsmittels gegebenenfalls die Aktivität erhöhen lassen.

In den koordinierenden Lösungsmitteln MeOH, EtOH, i PrOH, THF und Aceton werden nach der Hydrierung der entsprechenden BINAP-Diolefin Komplexe jeweils die sehr reaktiven Solvenskomplexe erhalten, Kapitel 2. Es liegt deshalb nahe, diese Solvenskomplexe direkt für die reduktive Cyclisierung einzusetzen.^[ii] In Abbildung 68 sind die Wasserstoffaufnahmekurven für die reduktive Cyclisierung von (8) in den Lösungsmitteln MeOH und THF dargestellt.

Wie erwartet zeigt sich, dass in diesen koordinierenden Lösungsmitteln ein deutlicher Aktivitätsgewinn erzielt werden kann im Vergleich zu entsprechenden reduktiven Cyclisierungen in DCE mit der *in situ*-Technik bzw. dem aromatenverbrückten Dimer $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$. Die reduktive Cyclisierung mit $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{THF})_2]\text{OTf}$ ist ca. 20mal schneller als mit $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$.

Dies spricht für die vorgeschlagene Reaktionssequenz mit dem Zerfall des Dimers $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{OTf})_2$ als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt und zeigt außerdem, welchen wichtigen Einfluss die Wahl des richtigen Lösungsmittels hat.

[i] Ob $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2^{2+}$ vor der Bildung aus „ $[\text{Rh}(\text{BINAP})]^+$ “ direkt vom 1,6-Diin abgefangen wird oder das bereits gebildete Dimer durch das 1,6-Diin im Sinne des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes erst gespalten wird, ist mit den vorliegenden orientierenden Befunden noch nicht zu unterscheiden.

[ii] Es wurden anstelle der Solvenskomplexe die NBD-Präkatalysatoren eingesetzt; diese werden nach Kapitel 2.3 sehr schnell in die entsprechenden Solvenskomplexe umgewandelt, sodass kaum Induktionsperioden zu erwarten sind.

5.3 Zusammenfassung

Es wurde am Beispiel der asymmetrischen Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen gezeigt, dass sich Solvenskomplexe als Katalysatoren auch in anderen asymmetrischen Katalysen als nur der asymmetrischen Hydrierung einsetzen lassen. Im Vergleich zur bisher ausschließlich verwendeten *in situ*-Technik wurden sowohl bessere Aktivitäten als auch Enantioselektivitäten erreicht bei gleichzeitig geringerer Temperatur und kleinerem Nukleophil/Substrat-Verhältnis. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass sich die Aktivität der asymmetrischen Ringöffnung unter Verwendung des Solvenskomplexes weiter erhöhen lässt, wenn statt des thermischen Heizens Mikrowellenstrahlung eingesetzt wird.

Durch orientierende systematische Untersuchungen zur reduktiven Cyclisierung konnte gezeigt werden, dass nach der in der Literatur beschriebenen *in situ*-Technik der Zerfall der sich in DCE unter den Reaktionsbedingungen bildenden dimeren Spezies $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2^{2+}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Katalysezyklus sein sollte; die Reaktion verläuft 0. Ordnung bezüglich des Substrates.

Durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels (z.B. THF oder MeOH, in welchem der entsprechende hochreaktive Solvenskomplex anstelle des aromatenverbrückten Dimers vorliegt) kann die Aktivität der reduktiven Cyclisierung deutlich erhöht werden.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen an Rhodium/Bisphosphan-Komplexen, ihrer Bildung, Charakterisierung und Bedeutung für die homogene (asymmetrische) Katalyse. Dabei wird phänomenologisch einheitlich der Grundgedanke verfolgt, dass die hypothetischen Einheit „ $[\text{Rh}(\text{PP})]^+$ “ auf verschiedene Arten stabilisiert werden kann. Die Stabilisierung kann durch Komplexbildung entweder mit Diolefinen, Monoolefinen, Substraten (z.B. prochiralen Olefinen) oder Lösungsmitteln erfolgen bzw. durch Dimerisierung (aromatenverbrückt oder über μ -verbrückende Einheiten) oder Trimerisierung (ebenfalls über μ -verbrückende Einheiten).

Zentrale Spezies ist der sogenannte Solvenskomplex vom Typ $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ mit PP = chirales Bisphosphan; Solvens = koordinierendes Lösungsmittel, z.B. MeOH, THF, Aceton; Anion = schwach koordinierendes Anion. Derartige Solvenskomplexe werden durch Hydrierung entsprechender Diolefin-Komplexe $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Diolefin})]\text{Anion}$ (Diolefin = NBD oder COD) in koordinierenden Lösungsmitteln erhalten und gelten zumindest in der asymmetrischen Hydrierung als aktive Spezies des Katalysezyklus.

Zunächst wurden daher Diolefin-Komplexe dargestellt, die für die nachfolgenden Untersuchungen von Belang, jedoch nicht kommerziell oder innerhalb der Arbeitsgruppe verfügbar waren. Von den Komplexen $[\text{Rh}((R,S)\text{-PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{NBD})]\text{BF}_4$ sowie $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{OTf}$ und $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ konnten Röntgenkristallstrukturanalysen angefertigt werden.

Diolefinhydrierungen von NBD und COD wurden für verschiedene Rhodium/Ligand/Lösungsmittel-Systeme quantifiziert. Es zeigt sich, dass unabhängig vom Lösungsmittel NBD-Komplexe immer schneller hydriert werden als die entsprechenden COD-Komplexe desselben Liganden. Die Hydrierungen verlaufen meist sehr selektiv nach Michaelis-Menten-Kinetik im Sättigungsbereich ab. Dieses bisher nur für MeOH als Lösungsmittel bekannte Modell wird durch weitere Untersuchungen wie der Variation der Diolefinkonzentration sowie der Lösungsmittelmenge gestützt. Aus den ermittelten Pseudogeschwindigkeitskonstanten wird die zur vollständigen Abhydrierung des Diolefins notwendige Zeit ermittelt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch bestätigt.

Die sich bildenden Solvenskomplexe werden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Für $[\text{Rh}(S)\text{-BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(R)\text{-BINAP})(\text{Aceton})_2]\text{BF}_4$ sowie $[\text{Rh}(S)\text{-BINAP})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ konnten erstmals Röntgenkristallstrukturanalysen angefertigt werden.

Am Beispiel des DIPAMP wird gezeigt, dass sich in koordinierenden Lösungsmitteln nicht ausschließlich der Solvenskomplex $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{Solvens})_2]\text{Anion}$ bilden muss, wenn sich alternativ eine stabilere Spezies bilden kann. Das aromatenverbrückte Dimer $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$ befindet sich in den untersuchten Lösungsmitteln (MeOH, EtOH, $^i\text{PrOH}$, Aceton sowie Propylencarbonat) im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Solvenskomplex. In THF und TFE sowie im schwach koordinierenden Lösungsmittel DCM liegt ausschließlich das aromatenverbrückte Dimer vor. Die in der Röntgenkristallstruktur gefundene Phenyl-Phenylverbrückte Spezies befindet sich dabei im Gleichgewicht mit einer Phenyl-*o*-Anisylverbrückten Spezies, welche sich in DCE bei Temperaturen von über 0°C aus der ersten bildet.

Die erstmals angefertigte Röntgenkristallstrukturanalyse von $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{BF}_4)_2$ belegt die zum DIPAMP-Dimer analoge Phenyl-Phenyl-aromatenverbrückte Struktur. Dieses Dimer resultiert bei der Hydrierung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in den Lösungsmitteln TFE und DCE, nicht aber in den ebenfalls untersuchten Lösungsmitteln

MeOH, EtOH, ⁱPrOH, THF, Aceton sowie Propylencarbonat. Dies spricht für eine relativ höhere Stabilität des DIPAMP-Dimers gegenüber dem BINAP-Dimer.

Ausführliche NMR-spektroskopische Untersuchungen (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁰³Rh) belegen die für die aromatenverbrückten Dimere erhaltenen Ergebnisse.

Solvenskomplexe der charakterisierten Art reagieren unter Bildung von μ -verbrückten Rhodium-Mehrkernkomplexen mit verschiedenen Anionen.

Mit basischen Additiven wie NEt₃ werden aus dem Lösungsmittel zunächst Anionen generiert, die anschließend drei Rhodium/Bisphosphan-Einheiten in Dreikernkomplexen μ_3 -verbrückend stabilisieren. Die Röntgenkristallstrukturanalysen der in dieser Arbeit erhaltenen Komplexe [Rh₃((S,S)-Me-DuPHOS)₃(μ_3 -OMe)₂][BF₄] sowie [Rh₃((S,S)-DIPAMP)₃(μ_3 -OH)₂][BF₄] werden den bereits bekannten Dreikernkomplexen gegenübergestellt und die Dreikernkomplexe [Rh₃(PP)₃(μ_3 -OMe)_{2-x}(μ_3 -OH)_x][BF₄] (x = 0, 1, 2) des Me-DuPHOS sowie des DIPAMP ausführlich NMR-spektroskopisch untersucht.

Entsprechende Versuche mit NEt₃ als basisches Additiv zeigen, dass die sehr schnelle *in situ*-Bildung der Dreikernkomplexe zu erheblichen Desaktivierungsphänomenen in der asymmetrischen Hydrierung führen kann.

Die Zugabe von basischen Substraten zu Solvenskomplexen [Rh(PP)(OR)₂][BF₄] belegt außerdem, dass sich Dreikernkomplexe [Rh₃(PP)₃(μ_3 -OMe)_{2-x}(μ_3 -OH)_x][BF₄] mit μ_3 -Hydroxy- bzw. μ_3 -Methoxyverbrückung auch bilden können, wenn keine zusätzlichen basischen Additive in Lösung sind, d.h. in Abhängigkeit vom Substrat sowie dessen Konzentration kann ebenfalls eine Desaktivierung durch *in situ*-Dreikernkomplexbildung beobachtet werden.

Zwar lassen sich die beschriebenen Dreikernkomplexe prinzipiell als Prækatalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung einsetzen; sie zerfallen allerdings nur sehr langsam in eine hydrieraktive Spezies. Durch die Zugabe von Säure wie HBF₄ lässt sich dieser Prozess erheblich beschleunigen. So wird z.B. mit [Rh₃(DIPAMP)₃(μ_3 -OH)₂][BF₄]/HBF₄ (Rh:HBF₄ = 1:100) für die Hydrierung des Testsubstrates (Z)-(N)-Acetylaminozimtsäuremethylester die gleiche Aktivität erreicht wie mit dem MeOH-Solvenskomplex des DIPAMP.

Werden Halogenidionen auf Solvenskomplex-Lösungen gegeben, resultieren μ -halogenidverbrückte Mehrkernkomplexe. Für die Liganden Me-DuPHOS und DIPAMP wird in dem Fall, dass NaCl verwendet wird, die gleichzeitige Bildung sowohl des μ_3 -chloroverbrückten Dreikernkomplexes [Rh₃(PP)₃(μ_3 -Cl)₂][BF₄] als auch des neutralen μ_2 -chloroverbrückten Zweikernkomplexes [Rh₂(PP)₂(μ_3 -Cl)₂] beobachtet. Letztere Spezies bilden sich im Falle der Liganden Et-DuPHOS und BINAP ausschließlich. Für die μ_2 -chloroverbrückten Zweikernkomplexe ist die beschriebene Methode als alternativer Syntheseweg zum literaturbekannten Verfahren zu betrachten. Auch μ -bromoverbrückte Mehrkernkomplexe wurden isoliert und für die Liganden Me-DuPHOS und DIPAMP charakterisiert. Insgesamt konnten die Röntgenkristallstrukturanalysen von neun μ -halogenverbrückten Mehrkernkomplexen angefertigt werden.

Aus Untersuchungen zur asymmetrischen Hydrierung mit prochiralen Olefinen geht hervor, dass bereits kleine Mengen an Halogeniden in Abhängigkeit von der jeweiligen Stabilität der Katalysatorkomplexe mit dem zu hydrierenden Substrat zu Desaktivierungen führen können. Im Extremfall findet dann überhaupt keine Reaktion mehr statt, wie z.B. für die asymmetrische Hydrierung von Itakonsäuredimethylester unter Zusatz von NaI beobachtet.

Die Anwendung von Solvenskomplexen, die als aktive Spezies der asymmetrischen Hydrierung gelten, wird am Beispiel der asymmetrischen Ringöffnung von Oxabenzonorbomadien sowie der reduktiven Cyclisierung von 1,6-Diinen auch für andere homogene Katalysen veranschaulicht. In beiden untersuchten Katalysen zeigt sich, dass durch die Verwendung eines Solvenskomplexes [Rh(PP)(Solvens)₂][Anion] anstelle der üblichen, literaturbeschriebenen *in situ*-Technik (ein Rhodiumkomplex z.B. [Rh(COD)₂][BF₄] und der Ligand PP werden stöchio-

metrisch umgesetzt) erhebliche Aktivitätssteigerungen und gegebenenfalls auch Enantioselectivitätssteigerungen erzielt werden können.

Die Aktivität der asymmetrischen Ringöffnung wird sowohl durch den Einsatz des Solvenskomplexes $[\text{Rh}(\text{PPF-P}^t\text{Bu}_2)(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ als auch durch Mikrowellenstrahlung erhöht.

Mechanistische Untersuchungen zur reduktiven Cyclisierung weisen darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der *in situ*-Technik der Zerfall des sich intermediär bildenden aromatenverbrückten Dimers $[\text{Rh}(\text{BINAP})]_2(\text{BF}_4)_2$ ist.

Die Untersuchungen belegen somit, dass sich durch das Verständnis für die sich nach der Überführung entsprechender Präkatalysatoren in Lösung befindenden Spezies sowie die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen (d.h. Katalysator, Lösungsmittel, Additive) bisher in der Literatur beschriebene Ergebnisse für homogene Katalysen optimieren lassen.

7 Anhang

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Synthesen und Hydrierversuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mittels Schlenktechnik ^[125] durchgeführt. Als Inertgas wurde in allen Fällen Argon eingesetzt.

Die wasser- und sauerstofffreien Lösungsmittel wurden durch Rückflusskochen unter Argon mit Magnesiumspänen (MeOH), LiAlH₄ (CD₃OD), Benzophenon/Na (Ketylösung; THF, Diethylether, MTBE, *n*-Hexan), P₄O₁₀ (CH₂Cl₂, CD₂Cl₂) bzw. CaH₂ (DCE, CD₂ClCD₂Cl) und anschließende Destillation unter Argon erhalten. Deuterierte Lösungsmittel (außer CD₃OD, CD₂Cl₂ und CD₂ClCD₂Cl) wurden von Molsieben destilliert und anschließend mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, mit Argon sekuriert und anschließend wieder aufgetaut (jeweils dreimal). NEt₃ wurde zunächst eine Nacht zur Vortrocknung mit NaOH behandelt, dann über Natrium stehen gelassen und kurz vor Gebrauch abdestilliert, jeweils unter Argonatmosphäre. Wasser wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, mit Argon sekuriert und anschließend wieder aufgetaut (jeweils dreimal).

7.2 Durchführung der Hydrierversuche

Die in der Arbeitsgruppe entwickelte Hydrierapparatur zur Messung von Wasserstoffverbräuchen ist in Ref. [58] beschrieben. Weitestgehend auszuschließende Fehlerquellen wie ein Diffusionseinfluss (verursacht durch zu langsamen Wasserstoffeintrag aus der Gasphase über die Phasengrenzfläche in die Lösung) sowie der Dampfdruck des Lösungsmittels sind in Ref. [58] ausführlich diskutiert.

Die Standardhydrierapparatur ist allerdings auf einen Wasserstoffverbrauch von 100 ml beschränkt. Für unendlich große Wasserstoffverbräuche wurde daher in der Arbeitsgruppe eine Apparatur entwickelt, die mit einem Doppelkolbensystem arbeitet. Diese ist ausführlich in Ref. [76] beschrieben.

7.2.1 Diolefinhydrierungen

Der Katalysator wurde als Feststoff im Reaktionsgefäß vorgelegt und dieses mit Wasserstoff sekuriert. Anschließend wurde aus einem Tropftrichter das Diolefin (gelöst in der gesamten Lösungsmittelmenge) zur Katalysatorlösung gegeben, die Lösung mehrfach mit Wasserstoff sekuriert um das restliche Argon aus dem Lösungsmittel zu entfernen und die Hydrierung nach einem Druckausgleich (Luftdruck als Referenz) gestartet.

7.2.2 Hydrierung prochiraler Olefine

Für Hydrierungen mit Diolefinkomplexen wurden sowohl der Diolefinkomplex als auch das Substrat jeweils als Feststoff im Reaktionsgefäß vorgelegt. Nach erfolgtem Austausch der Luft gegen Wasserstoff wurde das Lösungsmittel aus einer Stockbürette zugegeben und die Lösung mehrfach mit Wasserstoff sekuriert um das restliche Argon aus dem Lösungsmittel zu entfernen. Der Überdruck wurde über einen Blasenähler abgelassen und die Messwerterfassung gestartet.

Wurden Hydrierungen mit Solvenskomplexen durchgeführt, wurde zunächst der entsprechende Diolefinkomplex im Reaktionsgefäß vorgelegt und sekuriert, Teile des Lösungsmittels über eine Stockbürette zugegeben, Wasserstoff aufgedrückt, Druckausgleich hergestellt und der Diolefinkomplex die benötigte Zeit unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Substrat zugegeben. Dazu wurde das Substrat in einem Teil der Gesamtlösungsmittelmenge von 15 ml (entsprechend wurde die Lösungsmittelmenge zur Hydrierung des Diolefinkomplexes reduziert) in einem Tropftrichter gelöst und nach beendeter Vorhydrierung des Diolefinkomplexes zur Lösung zugetropft.

Alternativ wurde das Substrat in 1 ml MeOH gelöst und in einer Glasampulle unter Argon abgeschmolzen. Der Reaktionsraum mit dem Diolefinkomplex und der Glasampulle wurde mit Wasserstoff sekuriert. Anschließend erfolgt die Zugabe der restlichen Menge des Lösungsmittels aus einem Tropftrichter. Das Lösungsmittel wurde mehrfach mit Wasserstoff sekuriert. Durch vorsichtiges Rühren wurde der Präkatalysator unter Wasserstoffatmosphäre die notwendige Zeit vorhydriert. Bei eingeschalteter Messwerterfassung wurde die Substrathydrierung durch Zerstören der Glasampulle gestartet.

Die Hydrierungen von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester mit NEt_3 -Zusätzen wurden durchgeführt, indem zunächst $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ vorgelegt und sekuriert, MeOH über einen Tropftrichter zugegeben und die Lösung anschließend mit Wasserstoff mehrfach sekuriert und gerührt wurde. Nach abgeschlossenem Vorhydrieren wurde das Substrat über einen Tropftrichter zugegeben und die Hydrierung gestartet. Triethylamin wurde mittels einer sekurierten Hamiltonspritze über ein Septum zur Lösung gegeben.

Für die Hydrierungen mit Dreikernkomplexen unter Säurezusatz wurde das Substrat wie beschrieben in 1 ml MeOH gelöst und in einer Glasampulle unter Argon abgeschmolzen. Die Zugabe der Säure erfolgte zusammen mit dem Lösungsmittel aus einem Tropftrichter.

Für Hydrierungen von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester unter Zusatz von Halogeniden wurden das Natriumsalz entweder zusammen mit dem Katalysator als Feststoff vorgelegt und das Substrat über einen Tropftrichter zugegeben oder es wurde zusammen mit dem Substrat in einer Glasampulle eingeschmolzen (siehe Abbildung 53 bis Abbildung 55).

7.3 Analysenmethoden

7.3.1 Gaschromatographie

Umsätze von Diolefinhydrierungen für NBD bzw. COD wurden an einem GC-5 durchgeführt (Trägergas Argon: 30 m, I.D. 0,250 mm; Temperaturprogramm: 50/20-15-280; Fluss: 1,0 ml/min).

Die Enantiomerenüberschüsse für (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester wurden gaschromatographisch mit dem GC HP6890 II von Hewlett Packard direkt aus der Reaktionslösung bestimmt (Trägergas Argon: 25 m Chirasil Val; Temperaturprogramm: 150/30-4-180/20; Fluss: 1,2 ml/min).

Für Itakonsäuredimethylester kam eine 50 m Lipodex E-Säule am selben Gerät zum Einsatz (Temperaturprogramm: 70/40-8-200; Fluss: 1,0 ml/min).

Die Detektion der Signale erfolgte jeweils über einen Flammenionisationsdetektor (FID).

7.3.2 High performance liquid chromatography

Alle Messungen zur Bestimmung der Enantioselektivitäten wurden an einem HP 1100 (Hewlett Packard) durchgeführt.

Der Enantiomerenüberschuss für (*Z*)-(*N*)-Benzoylaminozimtsäuremethylester wurde direkt aus der Reaktionslösung bestimmt (OD-H Hexan:EtOH = 95:5; Fluss: 1,0 ml/min).

Für die Ringöffnungsprodukte (**2-5**) ist die jeweilige Methode zur Bestimmung des *ee*-Wertes bei der Charakterisierung angegeben.

7.3.3 Massenspektrometrie

Die Analyse der Reaktionsprodukte (**2-6** sowie **12**) erfolgte an einem AMD 402/3 Massenspektrometer der Firma AMD INTECTRA. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß-Ionisation (EI, 70 eV).

Massenspektren der Mehrkernkomplexe wurden entweder an einem Time-of-Flight LC/MS 6210 der Firma Agilent Technologies aufgenommen. Dann erfolgte die Ionisation durch Elektronenspray-Ionisation (ESI). Oder die Analyse wurde an einem MAT 95*P der Firma Finnigan durchgeführt. Dann erfolgte die Ionisation durch Fast Atom Bombardment (FAB positiv) aus einer 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix.

7.3.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der Reaktionsprodukte (**2-6** sowie **12**) wurden an einem C/H/N/S-Analysator 932 (Leco) durchgeführt.

Elementaranalysen der Rhodium/Bisphosphane-Komplexe wurden aufgrund der Komplexität der Strukturen (Mehrkernkomplexe, z. T. Lösungsmittelmoleküle im Kristall) sowie der nicht zu erwartenden Beiträge zur Strukturaufklärung nicht durchgeführt.

7.3.5 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Die Messungen wurden an einem Bruker ARX-300 bzw. 400-Spektrometer (Frequenz 300 bzw. 400 MHz, Magnetfeldstärke 9,4 T) durchgeführt. Zur Kalibrierung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale wurden jeweils die deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet. Für die chemische Verschiebung ³¹P wurde 85% H₃PO₄ als externer Standard verwendet.

¹⁰³Rh-NMR-Verschiebungen wurden in der überwiegenden Zahl der Fälle über ³¹P, ¹⁰³Rh-HMQC-Messungen (unter konstanter Protonenentkopplung) bestimmt.^[126] Jede Bestimmung wurde mindestens zweimal mit unterschiedlichen Rh-Frequenzoffsets und *t*₁-Inkrementen durchgeführt, um eine Faltung der Signale entlang *F*₁ auszuschließen. Die Referenzfrequenz wurde für jede Probe individuell bestimmt.

Sofern nichts anderes angegeben ist, wurden die Messungen bei 297-298 K durchgeführt.

Die Auswertung und graphische Aufbereitung der Messdaten erfolgte mit der Software Bruker NMR-TopSpin 1.3.

7.3.6 Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden auf einem STOE-IPDS [$\lambda_{K\alpha}$ - $K\alpha = 0,71073^\circ\text{A}$] angefertigt. Die Strukturen wurden mit den Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97^[127]) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (SHELXL-97^[128]). Zur Darstellung der Strukturen wurde XP (Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.) verwendet, Beobachtungskriterium $I > 2\sigma(I)$. Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren

verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden in die theoretischen Positionen platziert und mit dem Reitermodell verfeinert, mit Ausnahme derer in OH in $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ sowie H_2O und HBr in $[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br})_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{HBr})_2]$. In diesen Fällen wurden kritische Wasserstoffatome zusätzlich aus der Elektronendichte bestimmt.

7.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe und Substrate

7.4.1 Diolefin Komplexe

Diolefin Komplexe wurden – sofern sie nicht in der Arbeitsgruppe vorhanden waren – in Analogie zu der in Ref. [48,70] beschriebenen Methode für $[\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ synthetisiert.

$[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{NBD})]\text{BF}_4$

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 7,83-7,76 (8H, m); 7,68-7,58 (12H, m); 4,50-4,47 (8H, m); 4,43-4,41 (4H, m); 3,95 (2H, br. s); 1,58 (2H, s)

$^{31}\text{P-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 27,8 ($J_{\text{P-Rh}} = 161,9$ Hz)

$[\text{Rh}(\text{DPPF})(\text{COD})]\text{BF}_4$

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 7,98-7,91 (8H, m); 7,67-7,60 (12H, m); 4,49 (4H, br. s); 4,46-4,45 (4H, m); 4,38-4,36 (4H, m); 2,42-2,34 (4H, m); 2,26-2,18 (4H, m)

$^{31}\text{P-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 22,5 ($J_{\text{P-Rh}} = 149,3$ Hz)

$[\text{Rh}(\text{PPF-P}^i\text{Bu}_2)(\text{NBD})]\text{BF}_4$

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 8,63-8,55 (2H, m); 7,87-7,75 (3H, m); 7,55-7,44 (3H, m); 7,30-7,23 (2H, m); 6,10 (1H, s); 5,59 (1H, s); 4,89-4,85 (2H, m); 4,55-4,53 (1H, m); 4,47-4,45 (1H, m); 4,06-4,03 (1H, m); 3,97 (1H, s); 3,76-3,70 (5H, m); 3,27-3,23 (1H, m); 3,09 (1H, br. s); 2,15-2,09 (3H, m); 1,71-1,67 (1H, m); 1,44 (19H, dd, $J = 22,1/12,8$ Hz)

$^{31}\text{P-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 23,8 ($J_{\text{P-Rh}} = 155,5$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 30,0$ Hz); 74,6 ($J_{\text{P-Rh}} = 150,7$ Hz; $J_{\text{P-P}} = 29,9$ Hz)

$^{103}\text{Rh NMR}$ (in THF-d_8 , δ in ppm): 88

$[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 7,80-7,74 (4H, m); 7,70-7,67 (2H, m); 7,60-7,47 (14H, m); 7,41-7,37 (2H, m); 7,07-7,03 (2H, m); 6,85-6,81 (2H, m); 6,75-6,71 (4H, m); 6,52-6,50 (2H, m); 5,10-5,08 (2H, m); 4,97-4,95 (2H, m); 4,09-4,07 (2H, m); 1,64 (2H, br. s)

$^{31}\text{P-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 26,2 ($J_{\text{P-Rh}} = 156,5$ Hz)

$[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{BF}_4$

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 7,95-7,89 (2H, m); 7,83-7,80 (2H, m); 7,71-7,62 (6H, m); 7,57-7,55 (6H, m); 7,46-7,38 (6H, m); 7,07-7,02 (2H, m); 6,85-6,80 (2H, m); 6,75-6,70 (4H, m); 6,54-6,50 (2H, m); 4,95-4,91 (2H, m); 4,72-4,66 (2H, m); 2,58-2,24 (8H, m)

$^{31}\text{P-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 25,7 ($J_{\text{P-Rh}} = 145,8$ Hz)

$[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{NBD})]\text{OTf}$

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 7,80-7,75 (4H, m); 7,70-7,67 (2H, m); 7,60-7,46 (14H, m); 7,42-7,37 (2H, m); 7,08-7,02 (2H, m); 6,86-6,80 (2H, m); 6,76-6,70 (4H, m); 6,53-6,50 (2H, m); 5,11-5,08 (2H, m); 4,98-4,94 (2H, m); 4,09-4,06 (2H, m); 1,64 (2H, br. s)

$^{31}\text{P-NMR}$ (in CD_3OD , δ in ppm): 26,1 ($J_{\text{P-Rh}} = 156,8$ Hz)

[Rh(BINAP)(COD)]OTf

¹H-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 7,95-7,89 (2H, m); 7,83-7,80 (2H, m); 7,71-7,62 (6H, m); 7,57-7,54 (6H, m); 7,46-7,38 (6H, m); 7,07-7,02 (2H, m); 6,85-6,80 (2H, m); 6,75-6,69 (4H, m); 6,53-6,50 (2H, m); 4,95-4,91 (2H, m); 4,72-4,65 (2H, m); 2,57-2,47 (2H, m); 2,46-2,34 (4H, m); 2,32-2,22 (2H, m)

³¹P-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 25,7 ($J_{P-Rh} = 144,7$ Hz)

7.4.2 Solvenskomplexe

Die Hydrierung der Diolefin Komplexe im entsprechenden Lösungsmittel führt zu den „Solvenskomplexen“ [Rh(PP)(Solvens)₂]BF₄.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von [Rh(BINAP)(Solvens)₂]BF₄ (mit Solvens = MeOH, Aceton) wurden erhalten, indem 0,04 mmol [Rh(BINAP)(NBD)]BF₄ in 1 ml Lösungsmittel gelöst und etwa 3 min vorhydriert wurden. Anschließend wurde der Wasserstoff durch Ausfrieren der Lösung und Sekurieren (jeweils dreimal) entfernt. [Rh(BINAP)(THF)₂]BF₄ wurde aus 0,005 mmol [Rh(BINAP)(NBD)]BF₄ generiert, der Wasserstoff entfernt und anschließend die Lösung ausgefroren und mit Diethylether überschichtet. Kristalle bildeten sich jeweils über Nacht.

An dieser Stelle sind die NMR-spektroskopischen Daten angegeben, sofern sie über die in Tabelle 7 angegebenen ³¹P-NMR-Daten hinausgehen. In allen anderen Fällen werden im ¹H-NMR-Spektrum die Protonensignale von denen des Lösungsmittels überlagert, bzw. es wurde keine ¹⁰³Rh-NMR-Messung durchgeführt.

[Rh(DIPAMP)(MeOH)₂]BF₄

³¹P-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 81,2 ($J_{P-Rh} = 208,4$ Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): -39

[Rh(BINAP)(MeOH)₂]BF₄

¹H-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 8,06-7,99 (4H, m); 7,79 (4H, br. s); 7,59-7,53 (10H, m); 7,40-7,28 (4H, m); 7,02-6,97 (2H, m); 6,82-6,70 (6H, m); 6,51-6,48 (2H, m); 4,87 (CH₃OH, s); 3,32 (CH₃OH); (das Spektrum enthält Signale von Norbornan)

³¹P-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 54,4 ($J_{P-Rh} = 205,8$ Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 327

[Rh(BINAP)(Aceton)₂]BF₄

¹H-NMR (in Aceton-d₆, δ in ppm): 7,89-7,84 (8H, m); 7,74-7,71 (2H, m); 7,66-7,60 (4H, m); 7,54-7,51 (6H, m); 7,36-7,32 (2H, m); 7,02-6,98 (2H, m); 6,81-6,74 (6H, m); 6,44-6,41 (2H, m); 2,04 ((CH₃)₂CO, s); (das Spektrum enthält Signale von Norbornan)

³¹P-NMR (in Aceton-d₆, δ in ppm): 52,4 ($J_{P-Rh} = 200,9$ Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in Aceton-d₆, δ in ppm): 365

[Rh(BINAP)(THF)₂]BF₄

Der Komplex ist relativ schwer löslich und entsteht zudem im Gemisch mit einer weiteren, jedoch unbekanntem Spezies (δ 47,7 ppm, $J_{P-Rh} = 200$ Hz). Daher waren die ¹H-NMR-Daten schlecht auswertbar.

³¹P-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 52,2 ($J_{P-Rh} = 207,5$ Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 350

[Rh(DPPF)(MeOH)₂]BF₄

¹H-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 7,96-7,89 (8H, m); 7,55-7,41 (12H, m); 4,90 (s); 4,39-4,37 (4H, m); 4,29-4,26 (4H, m); 3,33-3,31 (m)

³¹P-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 55,0 (*J*_{P-Rh} = 213,8 Hz)

[Rh(DPPF)(THF)₂]BF₄

Der Komplex ist NMR-spektroskopisch aufgrund der extrem geringen Löslichkeit nicht detektierbar. Während der Hydrierung des NBD-Komplexes in THF fällt ein Niederschlag aus, der in CD₃OD gelöst das Spektrum des CD₃OD-Komplexes ergibt.

[Rh(PPF-P^tBu₂)(MeOH)₂]BF₄

¹H-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 8,59-8,51 (2H, m); 7,67-7,56 (5H, m); 7,46-7,39 (3H, m); 4,96-4,89 (m, CH₃OD); 4,63 (1H, br. s); 4,35 (1H, br. s); 4,17 (1H, br. s); 3,81-3,74 (5H, m); 3,39-3,31 (m, CH₃OD); 2,88-2,82 (1H, m); 2,00-1,95 (3H, m); 1,71-1,66 (10H, m); 1,34-1,28 (10H, m)

³¹P-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 112,3 (*J*_{P-Rh} = 213,2 Hz; *J*_{P-P} = 54,7 Hz); 49,6 (*J*_{P-Rh} = 211,5 Hz; *J*_{P-P} = 54,6 Hz)

[Rh(PPF-P^tBu₂)(THF)₂]BF₄

¹H-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 8,71-8,65 (2H, m); 7,71-7,67 (2H, m); 7,64-7,60 (3H, m); 7,42-7,39 (3H, m); 4,63 (1H, br. s); 4,35-4,34 (1H, m); 4,28 (1H, br. s); 3,36 (5H, br. s); 2,24-2,22 (1H, m); 1,99 (3H, dd, *J* = 10,0 Hz); 1,73 (9H, d, *J* = 12,5 Hz); 1,36 (9H, d, *J* = 12,5 Hz)

³¹P-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 113,2 (*J*_{P-Rh} = 206,7 Hz; *J*_{P-P} = 54,7 Hz); 51,0 (*J*_{P-Rh} = 230,2 Hz; *J*_{P-P} = 53,9 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 410

7.4.3 Mehrkernkomplexe

7.4.3.1 Aromatenverbrückte Dimere

[Rh(DIPAMP)]₂(BF₄)₂ fällt beim Einengen von 0,04 mmol [Rh(DIPAMP)(MeOH)₂]BF₄ auf etwa 1 ml als orangener Feststoff aus. Durch Erhitzen der Lösung bis zur vollständigen Löslichkeit des aromatenverbrückten Dimers und anschließendes langsames Abkühlen kristallisiert das Dimer als Phenyl-Phenyl-verbrückte Form. Die Kristalle werden zweimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Für die Darstellung von [Rh(BINAP)]₂(BF₄)₂ wird zunächst [Rh(BINAP)(NBD)]BF₄ (0,04 mmol) in 3 ml MeOH hydriert. Die gebildete Lösung von [Rh(BINAP)(MeOH)₂]BF₄ wird zur Trockene eingeeengt und in 1 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird ausgefroren und mit Diethylether überschichtet. Dunkelbraune Kristalle kristallisieren innerhalb etwa einer Stunde. Die Mutterlauge wird über eine Kapillare entfernt und die Kristalle zweimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

[Rh(DIPAMP)]₂(BF₄)₂ (Phenyl-Phenyl)

¹H NMR (213 K, in CD₂Cl₂, δ in ppm): 7,68-7,51 (10H, m); 7,39-7,34 (2H, m); 7,32-7,29 (8H, m); 7,23 (2H, t, *J* = 12,7/6,5 Hz); 7,15 (2H, t, *J* = 14,9/7,6 Hz); 7,09 (2H, dd, *J* = 8,3/3,9 Hz); 6,92 (2H, dd, *J* = 8,6/2,9 Hz); 6,79 (2H, t, *J* = 14,9/7,3 Hz); 6,49 (2H, t, *J* = 12,9/6,4 Hz); 6,08 (2H, t, *J* = 12,6/6,4 Hz); 5,43 (2H, t, *J* = 11,6/5,6 Hz); 3,76 (6H, s); 3,63 (6H, s); 3,01-2,89 (2H, m); 2,41-2,27 (4H, m); 2,00-1,88 (2H, m)

charakteristische Protonensignale bei 298 K: 6,48 (2H, t, $J = 13,7/7,1$ Hz, #5); 6,09 (2H, t, $J = 12,7/6,4$ Hz, #2); 5,67 (2H, t, $J = 12,7/6,4$ Hz, #3); 3,71 (6H, s, OCH₃); 3,65 (6H, s, OCH₃)

³¹P NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 83,2 ($J_{P-Rh} = 218,0$ Hz); 72,7 ($J_{P-Rh} = 195,0$ Hz)

¹⁰³Rh NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): -837

[Rh(DIPAMP)]₂(BF₄)₂ (Phenyl-*o*-Anisyl)

¹H NMR (298 K, in CD₂Cl₂, δ in ppm): charakteristische Protonensignale bei 298 K: 6,60 (1H, t, $J = 13,0/6,6$ Hz, #8); 6,39 (1H, t, $J = 13,0/6,9$ Hz, #6); 6,01 (1H, t, $J = 12,3/6,2$ Hz, #3); 4,98 (1H, t, $J = 12,1/6,6$ Hz, #4); 4,25 (1H, t, $J = 12,1/5,7$ Hz, #7); 3,88 (3H, s, OCH₃); 3,65 (3H, s, OCH₃); 3,61 (3H, s, OCH₃); 3,51 (3H, s, OCH₃); (die übrigen Signale liegen unter denen des Phenyl-Phenyl-verbrückten Dimers)

³¹P NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 81,6 ($J_{P-Rh} = 217$ Hz); 74,7 ($J_{P-Rh} = 204$ Hz); 74,6 ($J_{P-Rh} = 199$ Hz); 73,6 ($J_{P-Rh} = 222$ Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): -822/-766

[Rh(BINAP)]₂(BF₄)₂

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 8,60-8,55 (2H, m); 8,19-8,14 (2H, m); 7,65-7,26 (34H, m); 7,14-7,01 (8H, m); 6,91-6,86 (4H, m); 6,81-6,77 (2H, m); 6,61-6,55 (2H, m); 6,47-6,45 (2H, m); 6,42-6,36 (2H, m); 6,21-6,18 (2H, m); 5,25-5,20 (2H, m); 5,13-5,09 (2H, m)

³¹P-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 42,5 ($J_{P-Rh} = 194$ Hz; $J_{P-P} = 45$ Hz); 46,6 ($J_{P-Rh} = 212$ Hz; $J_{P-P} = 45$ Hz); ungefähre Werte, da das Spektrum ein Spektrum höherer Ordnung ist

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): -394

7.4.3.2 Dreikernkomplexe mit μ_3 -Methoxy- bzw. μ_3 -Hydroxyverbrückung

Zu dem frisch hergestellten wasserstofffreien Solvenskomplex [Rh(PP)(Solvens)₂]BF₄ werden 2 Äquivalente (bezogen auf Rh) frisch destilliertes NEt₃ über eine Spritze gegeben. Es resultieren je nach Konzentrationsverhältnissen entweder Kristalle bzw. ein Niederschlag der entsprechenden Dreikernkomplexe. Für methoxyverbrückte Rh-Trimere wird MeOH als Lösungsmittel verwendet, für μ_3 -hydroxyverbrückte Rh-Trimere können EtOH, Aceton oder THF eingesetzt werden. In Fall der μ_3 -hydroxyverbrückten Rh-Trimere wird statt des reinen NEt₃ ein Gemisch aus NEt₃ und Wasser im Verhältnis von etwa 1:1 addiert.

Die gemischten Dreikernkomplexe mit μ_3 -Methoxy- und μ_3 -Hydroxyverbrückung können nicht separat synthetisiert werden. Sie entstehen jeweils im Gemisch mit den anderen beiden Dreikernkomplexen, wenn zu einer methanolischen Solvenskomplexlösung ein Gemisch aus NEt₃ und Wasser gegeben wird.

Die erhaltenen Kristalle bzw. der Niederschlag werden zweimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

[Rh₃(Me-DuPHOS)₃(μ_3 -OMe)₂]BF₄

¹H-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 7,62-7,58 (6H, m); 7,48-7,44 (6H, m); 4,37 (6H, br. s, μ_3 -OCH₃); 2,83-2,75 (6H, m); 2,67-2,54 (6H, m); 2,38-2,18 (12H, m); 1,94-1,88 (18H, m); 1,87-1,77 (6H, m); 1,63 (6H, ddd, $J = 26,3/13,1/5,1$ Hz); 0,76 (18H, dd, $J = 14,0/7,1$ Hz)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 76,1 (μ_3 -OCH₃)

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 91,5 ($J_{P-Rh} = 197,6$ Hz)

³¹P-NMR (CD₃OD, δ in ppm): 91,2 ($J_{P-Rh} = 197,3$ Hz)

¹⁰³Rh-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 162

[Rh₃(Me-DuPHOS)₃(μ₃-OH)₂]BF₄

¹H-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 7,58-7,23 (6H, m); 7,51-7,45 (6H, m); 2,61-2,50 (6H, m); 2,45-2,19 (18H, m); 1,77-1,69 (24H, m); 1,51-1,40 (6H, m); 0,93 (18H, dd, *J* = 13,7/7,1 Hz); -0,02 (2H, *J* = 2,1 Hz, μ₃-OH)

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 97,1 (*J*_{P-Rh} = 198,6 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): -55

[Rh₃(Me-DuPHOS)₃(μ₃-OMe)(μ₃-OH)]BF₄

¹H-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): Signale liegen unter denen des Dreikernkomplexes mit zweifacher Methoxyverbrückung; 4,43 (3H, br. s, μ₃-OCH₃); -0,48 (1H, *J* = 2,2 Hz, μ₃-OH)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 73,6 (μ₃-OCH₃)

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 96,4 (*J*_{P-Rh} = 192,9 Hz; *J*_{P-P} = 49,4 Hz); 92,2 (*J*_{P-Rh} = 204,2 Hz; *J*_{P-P} = 49,4 Hz)

³¹P-NMR (CD₃OD, δ in ppm): 96,3 (*J*_{P-Rh} = 192,3 Hz; *J*_{P-P} = 49,7 Hz); 92,1 (*J*_{P-Rh} = 203,5 Hz; *J*_{P-P} = 49,7 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 29

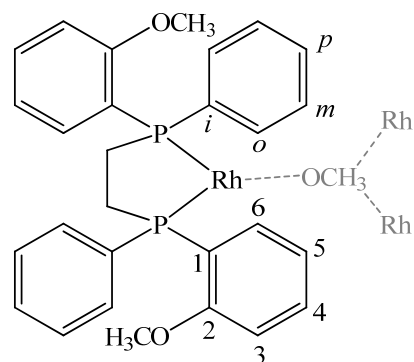
[Rh₃(DIPAMP)₃(μ₃-OMe)₂]BF₄

¹H-NMR und ¹³C-NMR siehe Tabelle und schematische Darstellung (Ausschnitt)

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 73,0 (*J*_{P-Rh} = 202,4 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 360

Position	¹ H NMR: δ [ppm]		¹³ C NMR: δ [ppm]	
	CD ₃ OD	CD ₂ Cl ₂	CD ₃ OD	CD ₂ Cl ₂
1			122,0	121,2
2			160,0	159,6
2-OCH ₃	3,47	3,45 (s)	55,4	55,2
3	7,00	6,88 (d)	111,9	111,0
4	7,67	7,61 (t)	133,8	132,8
5	7,34	7,26 (t)	122,2	121,4
6	10,73	10,66 (m)	145,3	144,5
<i>ortho</i>	6,87	6,83 (m)	132,1	131,3
<i>meta</i>	6,74	6,72 (t)	128,4	127,6
<i>para</i>	7,01	7,00 (t)	128,9	128,3
<i>ipso</i>			136,3	135,2
CH ₂	2,79	2,75 (ddd)	26,5	25,9
	1,27	1,27 (d)		
μ ₃ -OCH ₃		1,84 (s, br)		72,5



[Rh₃(DIPAMP)₃(μ₃-OH)₂]BF₄

¹H-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 10,07-10,02 (6H, m); 7,43-7,38 (6H, m); 6,95-6,91 (6H, m); 6,87 (6H, t, *J* = 14,6/7,3 Hz); 6,82-6,79 (12H, m); 6,72-6,67 (18H, m); 3,34 (18H, s); 2,67 (6H, ddd, *J* = 43,0/8,1/3,2 Hz); 1,42 (6H, d, *J* = 7,8 Hz); -0,61 (2H, br. s, μ₃-OH)

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 75,5 (*J*_{P-Rh} = 199,9 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 97

MS: (ESI positiv): *m/z* (%) = 1717 (32) [M+H-BF₄]⁺

[Rh₃(DIPAMP)₃(μ₃-OMe)(μ₃-OH)]BF₄

¹H-NMR (CD₃OD, δ in ppm): 10,51-10,38 (6H, m); 7,70-7,61 (3H, m); 7,57-7,51 (3H, m); 7,29-7,24 (6H, m); 7,09-6,73 (30H, m); 6,54-6,48 (6H, m); 3,47 (18H, s); 2,93-2,84 (3H, m); 2,76-2,64 (3H, m); 2,10 (3H, br. s, μ₃-OCH₃); 1,42-1,26 (9H, m); -1,05 (1H, br. s, μ₃-OH)

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 71,4 (μ₃-OCH₃)

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 75,8 (*J*_{P-Rh} = 195,0 Hz; *J*_{P-P} = 49,9 Hz); 73,4 (*J*_{P-Rh} = 206,0 Hz; *J*_{P-P} = 49,9 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (CD₂Cl₂, δ in ppm): 212

[Rh₃(BINAP)₃(μ₃-OH)₂]BF₄

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 10,66-10,60 (6H, m); 7,88-7,84 (12H, m); 7,58-7,55 (6H, m); 7,44-7,40 (6H, m); 7,34-7,32 (12H, m); 7,21-7,17 (6H, m); 7,12-7,08 (6H, m); 6,98-6,95 (12H, m); 6,55-6,46 (12H, m); 6,32-6,28 (6H, m); 6,10-6,06 (12H, m); -0,90(2H, s)

³¹P-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 50,8 (*J*_{P-Rh} = 195,8 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 479

7.4.3.3 μ-Halogenverbrückte Mehrkernkomplexe

Die Synthese der μ-halogenverbrückten Mehrkernkomplexe erfolgte wie in Kapitel 5.4 beschrieben.

[Rh₃(Me-DuPHOS)₃(μ₃-Cl)₂]BF₄

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 7,58-7,48 (12H, m); 2,89-2,78 (6H, m); 2,51-2,38 (6H, m); 2,35-2,11 (12H, m); 1,74-1,59 (30H, m); 0,90 (18H, dd, *J* = 14,7/7,4 Hz)

³¹P-NMR (in Aceton-d₆, δ in ppm): 96,7 (*J*_{P-Rh} = 203,4 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): -306

[Rh₂(Me-DuPHOS)₂(μ₂-Cl)₂]

¹H-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 7,63-7,58 (4H, m); 7,43-7,39 (4H, m); 3,11-2,95 (4H, m); 2,48-2,32 (4H, m); 2,22-2,03 (8H, m); 1,91 (8H, m); 1,52 (12H, dd, *J* = 17,5/7,0 Hz); 0,83 (12H, dd, *J* = 13,9/7,2 Hz)

³¹P-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 96,5 (*J*_{P-Rh} = 199,6 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): -280

MS: (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 890 (100) [M+H]⁺

[Rh₂(Et-DuPHOS)₂(μ₂-Cl)₂]

¹H-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 7,68-7,63 (4H, m); 7,50-7,46 (4H, m); 2,84-2,73 (4H, m); 2,38-2,21 (8H, m); 2,03-1,88 (4H, m); 1,68-1,54 (4H, m); 1,40-1,29 (4H, m); 1,05 (12H, t, *J* = 7,3 Hz); 1,01-0,94 (8H, m); 0,90 (12H, t, *J* = 7,1 Hz)

³¹P-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 91,1 (*J*_{P-Rh} = 199,7 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): -216

[Rh₂(Et-DuPHOS)₂(μ₂-Br)₂(μ₂-H₂O)(HBr)₂]

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 7,74-7,59 (8H, m); 5,04 (2H, br. s); 3,88-3,75 (2H, m); 3,24-3,15 (2H, m); 2,74-2,53 (8H, m); 2,47-2,31 (6H, m); 2,26-2,01 (4H, m); 2,00-1,93 (6H, m); 1,65-1,54 (6H, m); 1,38-1,28 (2H, m); 1,16-1,11 (2H, m); 1,07 (6H, t, *J* = 7,3 Hz); 0,98 (6H, t, *J* = 7,2 Hz); 0,90 (6H, t, *J* = 7,2 Hz); 0,80 (6H, t, *J* = 7,3 Hz); 0,50-0,38 (2H, m)

³¹P-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 92,3 (*J*_{P-Rh} = 151,6/9,1 Hz); 90,3 (*J*_{P-Rh} = 151,6/9,1 Hz)

[Rh₃(DIPAMP)₃(μ₃-Cl)₂]BF₄

¹H-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 9,89-9,82 (6H, m); 7,47-7,41 (6H, m); 6,97-6,78 (42H, m); 3,38 (18H, s); 2,90-2,86 (3H, m); 2,75-2,71 (3H, m); 1,62-1,59 (6H, m)

³¹P-NMR (in CD₃OD, δ in ppm): 72,5 (*J*_{P-Rh} = 203,5 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): -144

[Rh₂(DIPAMP)₂(μ₂-Cl)₂] (der Komplex konnte nicht separat, sondern nur im Gemisch mit [Rh₃(DIPAMP)₃(μ₃-Cl)₂]BF₄ synthetisiert werden, d. h. die Signale im ¹H-NMR sind teilweise überlagert)

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 8,75-8,67 (4H, m); 7,62-7,56 (4H, m); 7,39-7,33 (4H, m); 7,20-7,11 (12H, m); 6,99-6,74 (12H, m); 3,48 (18H, s); 2,61-2,55 (2H, m); 2,52-2,47 (2H, m); 1,95-1,88 (4H, m)

³¹P-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 74,7 (*J*_{P-Rh} = 199,6 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): -77

MS: (FAB positiv): *m/z* (%) = 1194 (0,43) [M+H]⁺

[Rh₂(DIPAMP)₂(μ₂-Br)₂]

¹H-NMR (in Aceton-d₆, δ in ppm): 8,45-8,37 (4H, m); 7,63-7,56 (8H, m); 7,27-7,21 (4H, m); 7,12-7,04 (12H, m); 6,78-6,75 (4H, m); 6,70-6,65 (4H, m); 3,42 (12H, s); 2,44-2,29 (4H, m); 1,88-1,79 (4H, m)

³¹P-NMR (in Aceton-d₆, δ in ppm): 77,5 (*J*_{P-Rh} = 198,8 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in Aceton-d₆, δ in ppm): -202

[Rh₂(BINAP)₂(μ₂-Cl)₂]

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 7,88(4H, br. s); 7,81-7,79 (4H, m); 7,52 (2H, d, *J* = 8,0 Hz); 7,43(2H, d, *J* = 8,6 Hz); 7,30-7,25 (4H, m); 7,12-7,08 (2H, m); 7,02-6,95 (6H, m); 6,75-6,71 (2H, m); 6,66-6,60 (6H, m)

³¹P-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 49,6 (*J*_{P-Rh} = 195,5 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 286

7.4.3.4 Andere Komplexe

Die Rh(bis)bisphosphankomplexe, die als Anion [Rh(Cl)₂(Olefin)₂]⁻ bzw. [Rh(Cl)₂(Diolefin)]⁻ besitzen, bildeten sich aus den μ-chloroverbrückten Rhodiumdimeren, siehe Kapitel 4.4.

[Rh(DIPAMP)₂][RhCl₂(C₂H₄)₂]

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 8,01 (8H, br. s); 7,58-7,54 (4H, m); 7,47-7,43 (8H, m); 7,16-7,12 (4H, m); 6,63 (4H, d, *J* = 7,8 Hz); 6,39-6,35 (4H, m); 5,71-5,66 (4H, m); 3,43 (12H, s); 2,28 (8H, br. s); bei niedrigeren Temperaturen werden die Signale des Ethens sichtbar; 242 K: 3,65-3,58 (2H, m); 2,15-2,11 (2H, m)

³¹P-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 54,9 (*J*_{P-Rh} = 137,1 Hz)

¹⁰³Rh-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): -1164 (Kation, 298 K); -1200 (Kation, 242 K); 1013 (Anion, 242 K)

[Rh(DIPAMP)₂][RhCl₂(COD)]

¹H-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 8,03 (8H, br. s); 7,62-7,58 (12H, m); 7,14-7,09 (4H, m); 6,83-6,80 (4H, m); 6,42-6,37 (4H, m); 5,84-5,81 (4H, m); 4,16 (4H, br. s); 3,63 (12H, s); 2,35-2,31 (12H, m); 1,66-1,58 (4H, m)

³¹P-NMR (in THF-d₈, δ in ppm): 55,6 (*J*_{P-Rh} = 136,1 Hz)

[Rh(DPPE)₂][RhCl₂(COD)]

¹H-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 7,24-7,21 (40H, m); 4,10 (4H, br. s); 2,59-2,55 (12H, m); 2,18-2,11 (8H, m); 1,73-1,69 (4H, m)

³¹P-NMR (in CD₂Cl₂, δ in ppm): 57,9 (*J*_{P-Rh} = 133,0 Hz)

7.4.4 Ringöffnungsprodukte von Oxabenzonorbornadien

Oxabenzonorbornadien (**1**) wurde von Aldrich bestellt, vor der ersten Verwendung unter Argon aus THF umkristallisiert und anschließend unter Argon gelagert.

In einem sekurierten Schlenk-Gefäß wurde [Rh((*R,S*)-PPF-P^tBu₂)(NBD)]BF₄ (5,7 mg, 0,007 mmol) in 3 ml THF gelöst, 5 min vorhydriert und der Wasserstoff anschließend durch 3-maliges Ausfrieren und Sekurieren entfernt. In einem separaten Schlenk-Gefäß wurde Oxabenzonorbornadien (**1**) (100 mg, 0,7 mmol) in 1,5 ml THF gelöst und über eine Kapillare auf den frisch hergestellten Solvenskomplex [Rh((*R,S*)-PPF-P^tBu₂)(THF)₂]BF₄ gegeben. Nach kurzem Rühren wurde das Nukleophil (0,7 mmol) entweder über eine Spritze oder als THF-Lösung über eine Kapillare auf die Katalysator-Substrat-Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde bis zum Ende der Reaktion in einem beheizten Ölbad gerührt.

Die Reaktionslösung wurde nach Beendigung der Reaktion zur Trockene eingeeengt und das jeweilige Produkt (**2-5**) durch Flashchromatographie an einer Combiflash[®] R_f (Teledyne ISCO) gereinigt.

Für die Bestimmung der Aktivität wurden Proben mit einer sekurierten Hamilton-Spritze entnommen und direkt nach Entnahme mit THF an der Luft verdünnt um die Reaktion abzurechnen und mittels HPLC analysiert.

Das Dimerisierungsprodukt des Oxabenzonorbornadien (**6**) fällt als weißer Niederschlag aus, wenn Oxabenzonorbornadien (**1**) (285 mg, 2 mmol) zu einer Lösung von [Rh(DPPF)(MeOH)₂]BF₄ (0,01 mmol) gegeben wird. Der Niederschlag wurde mit wenig Hexan gewaschen und anschließend getrocknet.

(1*R*,2*R*)-2-Methoxy-1,2-dihydro-naphthalen-1-ol (2)

¹H-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 7,53-7,48 (1H, m); 7,21-7,15 (2H, m); 7,04-6,99 (1H, m); 6,40 (1H, dd, *J* = 10,0/2,1 Hz); 5,98 (1H, dd, *J* = 9,9/2,4 Hz); 4,84 (1H, dd, *J* = 10,2/0,8 Hz); 4,04 (1H, dt, *J* = 10,2/2,3 Hz); 3,40 (3, s); 2,49 (1H, s)

¹³C-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 135,9; 131,9; 128,4; 128,0; 127,8; 126,7; 126,3; 125,1; 82,2; 72,4; 56,8

Elementaranalyse: berechnet C 74,98, H 6,86; gefunden: C 74,63, H 6,72

HPLC: CHIRALCEL AD-H, Hexan:Ethanol 99:2, Fluss 1,2 ml/min; 98,8% *ee*

GC/MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 176 (36) [M]⁺, 158 (5) [M-H₂O], 146 (86), 131 (45), 115 (100)

HR-MS (EI): berechnet für C₁₁H₁₂O₂: 176,08318; gefunden: 176,08301 [M]⁺

R_f = 0,29 (Ethylacetat:Hexan 30:70)

(1R,2R)-2-(Methyl(phenyl)amino)-1,2-dihydronaphthalen-1-ol (3)

¹H-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 7,60-7,56 (1H, m); 7,32-7,28 (4H, m); 7,16-7,13 (1H, m); 7,01-6,97 (2H, m); 6,85-6,80 (1H, t, *J* = 7,8 Hz); 6,62 (1H, dd, *J* = 9,8/2,4 Hz); 5,96 (1H, dd, *J* = 9,8/2,9 Hz); 5,13 (1H, dd, *J* = 9,8/2,9 Hz); 4,77 dt (1H, *J* = 9,9/2,7 Hz); 2,38 (1H, d, *J* = 3,4 Hz)

¹³C-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 150,3; 136,6; 132,0; 129,7; 129,3; 128,2; 128,0; 127,8; 126,5; 125,7; 118,2; 114,7; 70,1; 63,6; 33,4

Elementaranalyse: berechnet C 81,24, H 6,82, N 5,57; gefunden: C 80,48, H 6,45, N 5,21

HPLC: CHIRALCEL OD-H, Hexan:Isopropanol 90:10, Fluss 1,0 ml/min; 98,0% *ee*

GC/MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 251 (24) [M]⁺, 233 (18) [M-H₂O], 146 (45), 117 (100), 107 (83)

HR-MS (EI): berechnet für C₁₇H₁₇O₁N₁: 251,13047; gefunden: 251,13016 [M]⁺

R_f = 0,18 (Ethylacetat:Hexan 10:90)

(1R,2R)-2-(2-Bromophenoxy)-1,2-dihydronaphthalen-1-ol (4)

Vor der Aufreinigung der Reaktionslösung durch Flashchromatographie wurde unverbrauchtes *o*-Bromphenol durch basisches Ausschütteln entfernt. Dazu wurde die Reaktionslösung nach Beendigung der Reaktion in Diethylether gegeben und 3mal mit 10%-iger NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die wässrigen Extrakte wurden vereinigt und 3mal mit Diethylether zurückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, vom Trockenmittel getrennt und eingengt.

¹H-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 7,68 (1H, d, *J* = 7,0 Hz); 7,59 (1H, dd, *J* = 7,9/1,5 Hz); 7,35-7,24 (3H, m); 7,15-7,12 (1H, m); 6,98-6,88 (2H, m); 6,53 (1H, dd, *J* = 9,9/2,1 Hz); 6,07 (1H, dd, *J* = 9,8/2,0 Hz); 5,33 (1H, d, *J* = 10,7 Hz); 5,12 dt (1H, *J* = 10,6/2,0 Hz); 2,88 (1H, s)

¹³C-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 154,3; 135,5; 133,7; 131,9; 129,2; 128,6; 128,3; 128,0; 126,5; 126,0; 125,0; 122,9; 115,7; 113,5; 82,2; 72,6

Elementaranalyse: berechnet C 60,59, H 4,13, Br 25,19; gefunden: C 60,40, H 4,32, Br 23,61

HPLC: CHIRALCEL OD-H, Hexan:Ethanol 99:1, Fluss 1,0 ml/min; 99,3% *ee*

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 316 (0,2) [M]⁺, 219 (2), 174 (40), 172 (41), 144 (100)

HR-MS (ESI+): berechnet für C₁₆H₁₃O₂Br₁Na: 388,99911; gefunden: 338,99896 [M+Na]⁺

R_f = 0,41 (Ethylacetat:Hexan 20:80)

Oxa-Indol (5)

¹H-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 8,02 (1H, br. s); 7,63 (1H, d, *J* = 7,9 Hz); 7,28-7,26 (1H, m); 7,20-6,98 (6H, m); 6,73 (1H, d, *J* = 2,4 Hz); 6,53 (1H, dd, *J* = 9,6/2,1 Hz); 6,03 (1H, dd, *J* = 9,6/4,0 Hz); 4,89 (1H, d, *J* = 7,9 Hz); 3,97-3,92 (1H, m); 2,18 (1H, br. s)

¹³C-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 136,8; 136,2; 132,7; 130,3; 128,1; 127,9; 127,1; 126,6; 126,4; 122,7; 122,3; 119,5; 119,4; 114,2; 111,5; 72,9; 41,3

Elementaranalyse: berechnet C 82,73, H 5,79, N 5,36; gefunden: C 82,46, H 5,85, N 4,98

HPLC: CHIRALCEL AD-H, Hexan:Ethanol 80:20, Fluss 1,5 ml/min; 98,8% *ee*

GC/MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 261 (65) [M]⁺, 243 (100) [M-H₂O], 232 (27), 215 (18), 143 (22), 130 (35)

HR-MS (EI): berechnet für C₁₈H₁₅O₁N₁: 261,11482; gefunden: 261,11465 [M]⁺

R_f = 0,33 (Ethylacetat:Hexan 20:80)

Cyclodimerisierungsprodukt des Oxabenzonorbornadiens (7)

¹H-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 7,30-7,04 (8H, m); 6,53 (1H, dd, *J* = 10,0/2,6 Hz); 5,95 (1H, dd, *J* = 10,0/3,0 Hz); 5,34 (1H, s); 5,12 (1H, s); 4,94 (1H, d, *J* = 7,4 Hz); 4,28 (1H, d, *J* = 6,7 Hz); 3,27-3,17 (1H, m); 2,86 (1H, dd, *J* = 10,0/6,7 Hz)

¹³C-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 146,1; 143,1; 132,4; 131,6; 128,9; 127,5; 127,3; 127,2; 126,9; 126,6; 126,1; 120,6; 119,4; 83,2; 83,1; 81,7; 79,2; 52,5; 39,3

Elementaranalyse: berechnet C 83,31, H 5,59; gefunden: C 83,06, H 5,60

Smp.: 163-164°C

GC/MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 288 (0,2) [M], 269 (0,4) [M-H₂O], 170 (11), 160 (15), 141 (27), 131 (88), 128 (72), 118 (100)

HR-MS (EI): berechnet für C₂₀H₁₆O₂: 288,11448; gefunden: 288,11458 [M]⁺

R_f = 0,31 (Ethylacetat:Hexan 20:80)

7.4.5 Produkt der reduktiven Cyclisierung

Die reduktiven Cyclisierungen erfolgten analog zu den Hydrierungen prochiraler Olefine. Die 1,6-Diine (**8-10**) wurden entsprechend der Literaturvorschrift ^[129] synthetisiert und mir von Dr. Olga Serdyuk bzw. Stefan Schulz zur Verfügung gestellt.

3,4-Diethyliden-1-(toluen-4-sulfonyl)-pyrrolidin (11)

¹H-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 7,75-7,73 (2H, m); 7,35-7,32 (2H, m); 5,77-5,68 (2H, m); 3,94-3,93 (4H, m); 2,43 (3H, s); 1,63 (6H, d, *J* = 6,5 Hz)

¹³C-NMR (in CDCl₃, δ in ppm): 143,7; 134,2; 132,8; 129,7; 127,8; 114,0; 51,0; 21,6; 14,7

Elementaranalyse: berechnet: C 64,95, H 6,90, N 5,05, S 11,56; gefunden: C 64,80, H 6,96, N 4,63, S 10,87

GC/MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 277 (17) [M]⁺, 262 (29), 155 (15), 121 (100), 106 (69)

HR-MS (EI): berechnet für C₁₅H₁₉O₂N₁S₁: 277,11310; gefunden: 277,11306 [M]⁺

7.5 Ergänzende Abbildungen und Tabellen

7.5.1 Zu Kapitel 2

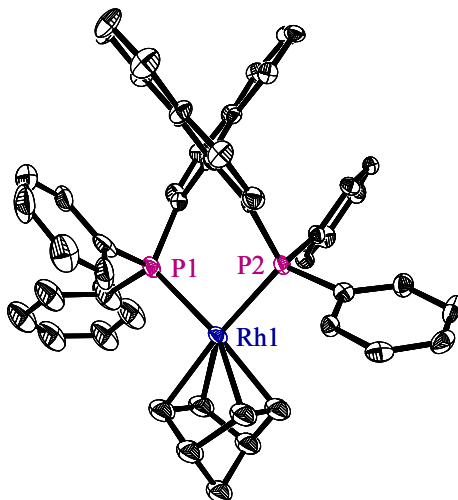


Abbildung A1: Röntgenkristallstruktur des Kations im $[\text{Rh}((S)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$; ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

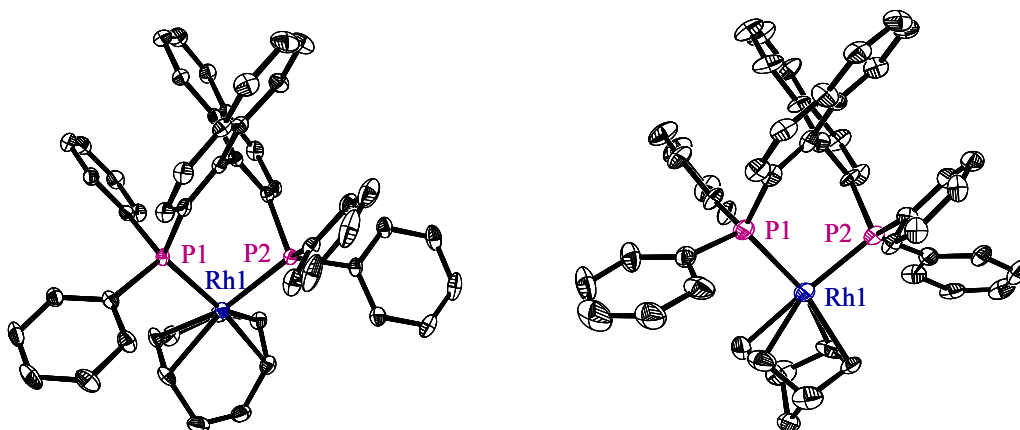


Abbildung A2: Röntgenkristallstrukturen der Kationen im $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ (links) sowie im $[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})(\text{NBD})]\text{OTf}$ (rechts); ORTEP, 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

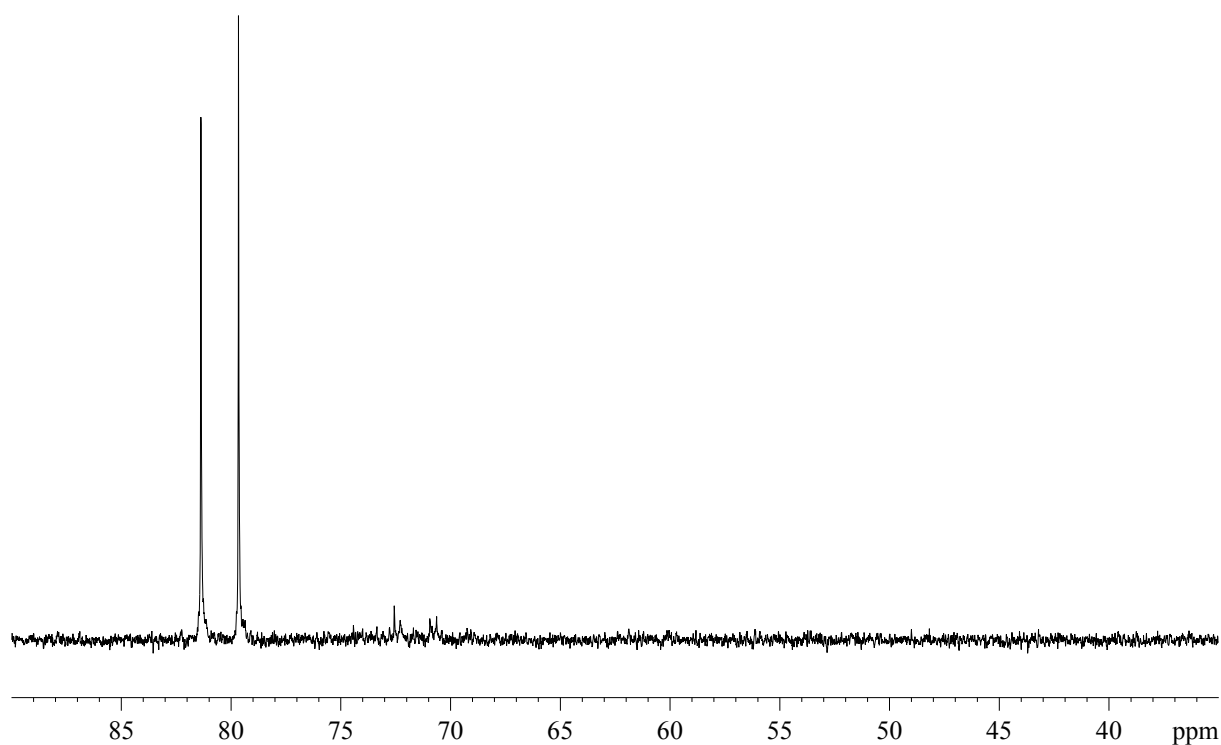


Abbildung A3: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (0,01 mmol) in 0,65 ml CD_3OD , wobei der NBD-Komplex 2 min ^[i]hydriert wurde. Die Signale des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$ (δ 50,0 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 158,3$ Hz) sind nicht mehr detektierbar. Die Signale zwischen 70 und 74 ppm gehören zum $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$, siehe Kapitel 3.2.

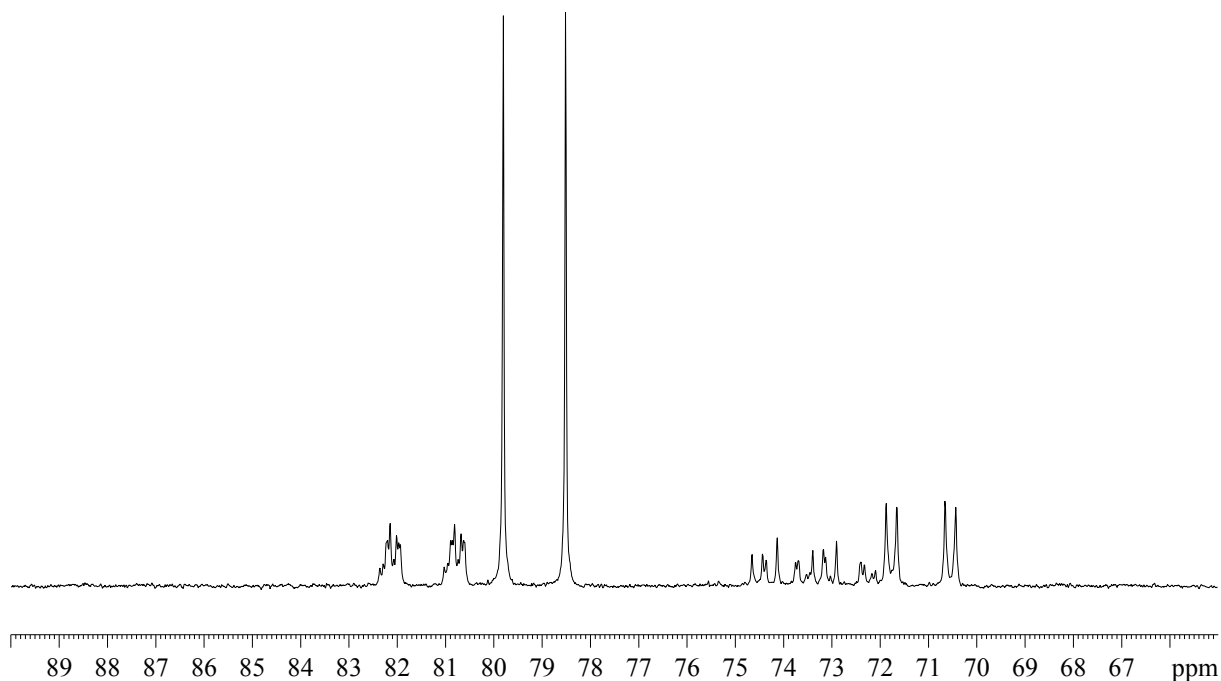


Abbildung A4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{EtOH})_2]\text{BF}_4$ (0,02 mmol) in 0,65 ml EtOH.

[i] Für NBD-Komplexe liegen die siebenfachen Halbwertszeiten z.T. unter 1 min; so kurze Vorhydrierzeiten lassen sich durch die notwendige Handhabung der Lösungen zur Entfernung des Wasserstoffs (Abziehen von Wasserstoff etc., mehrfaches Ausfrieren und Sekurieren) nicht mehr genau prüfen.

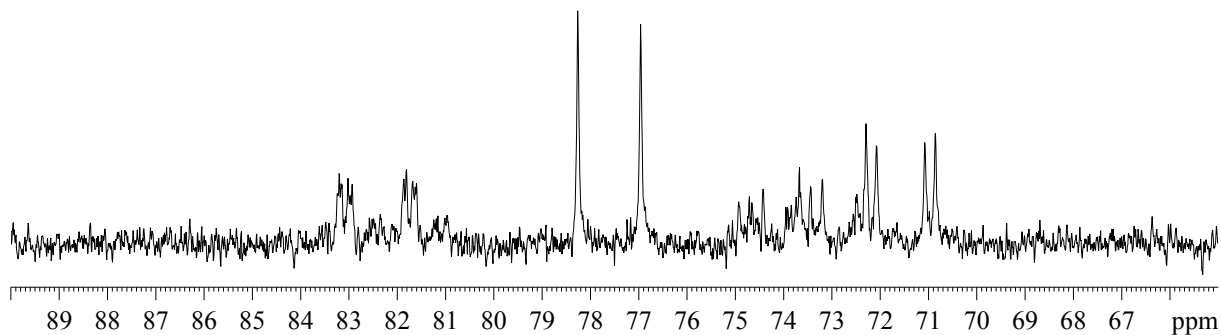


Abbildung A5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(i\text{PrOH-}d_8)_2]\text{BF}_4$ (0,01 mmol) in 0,65 ml $i\text{PrOH}$.

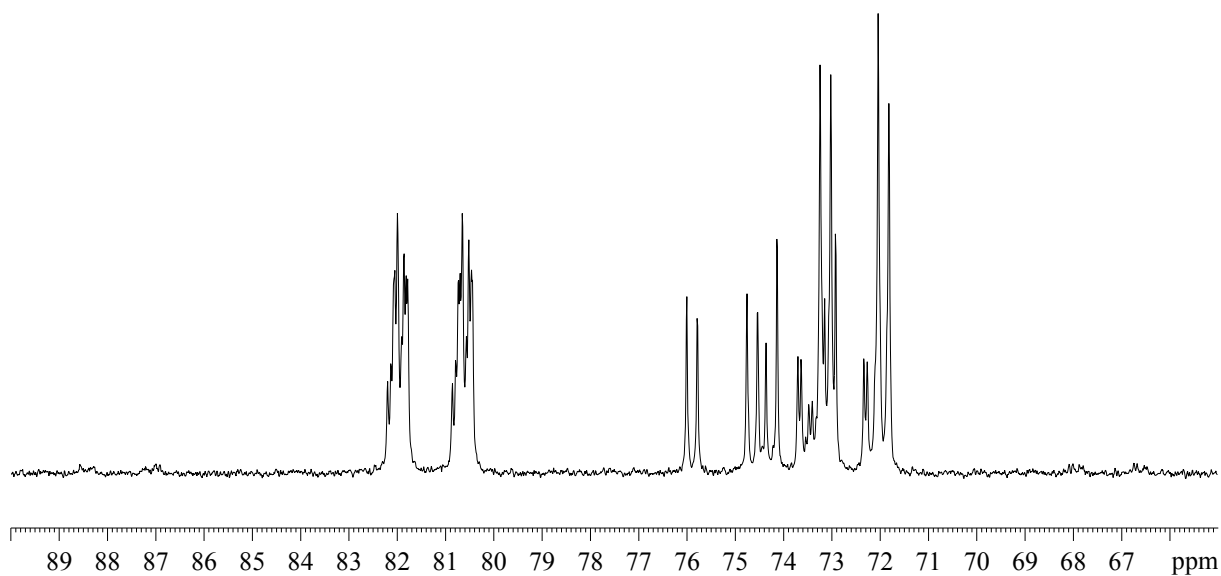


Abbildung A6: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2(\text{BF}_4)_2]$ (0,01 mmol [Rh]) in 0,65 ml $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$.

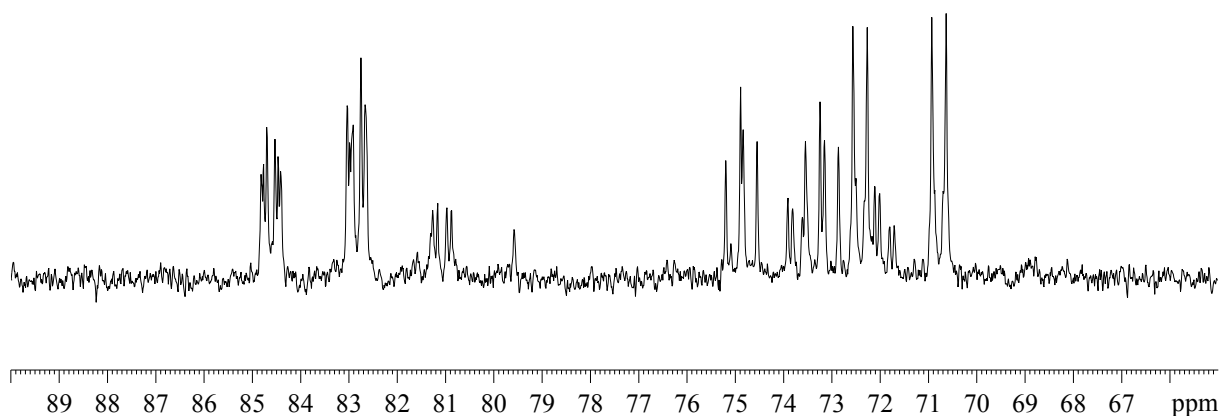


Abbildung A7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2(\text{BF}_4)_2]$ (0,013 mmol [Rh]) in 0,65 ml $\text{THF-}d_8$.

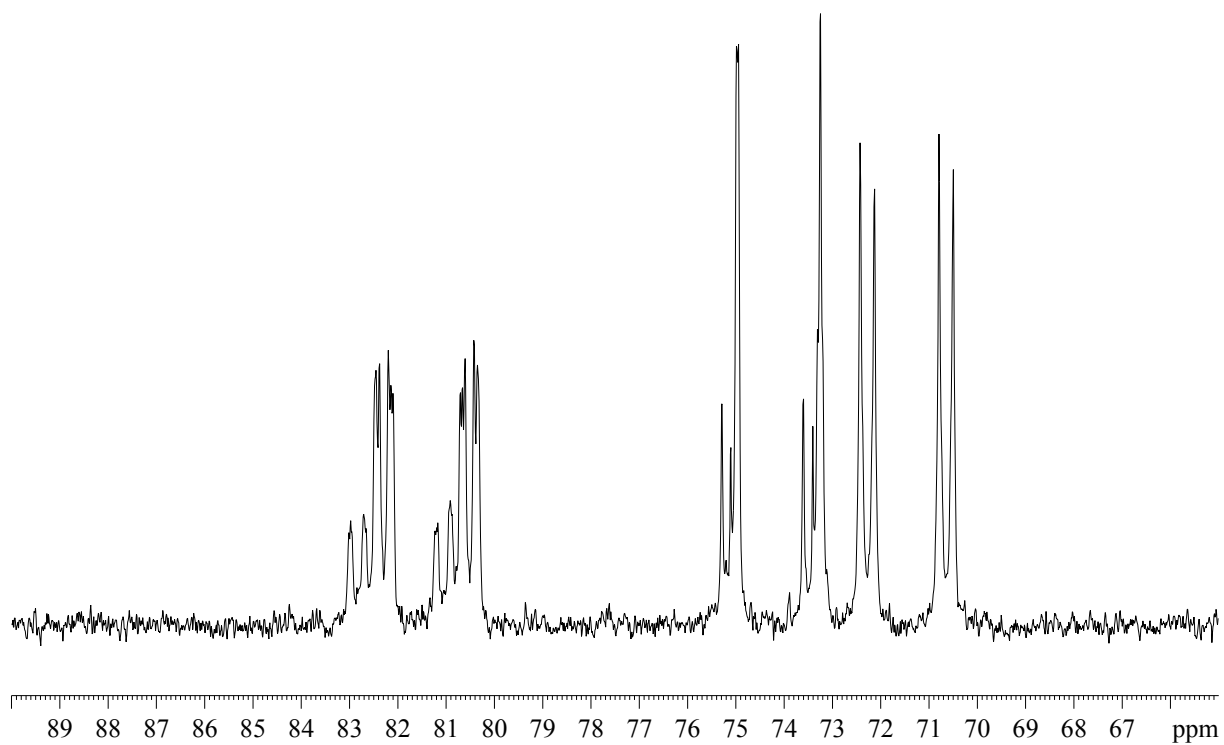


Abbildung A8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Propylencarbonat})_2]\text{BF}_4$ (0,014 mmol) in 0,65 ml Propylencarbonat.

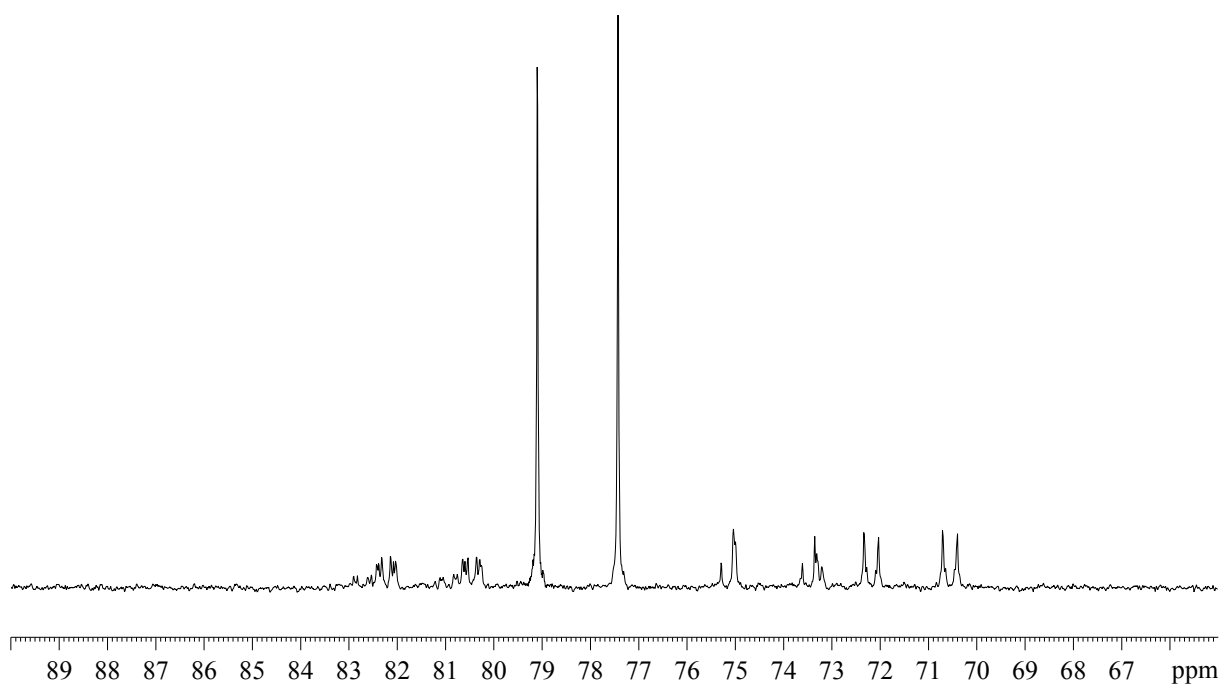


Abbildung A9: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Aceton-}d_6)_2]\text{BF}_4$ (0,013 mmol) in 0,65 ml Aceton- d_6 .

7.5.2 Zu Kapitel 3

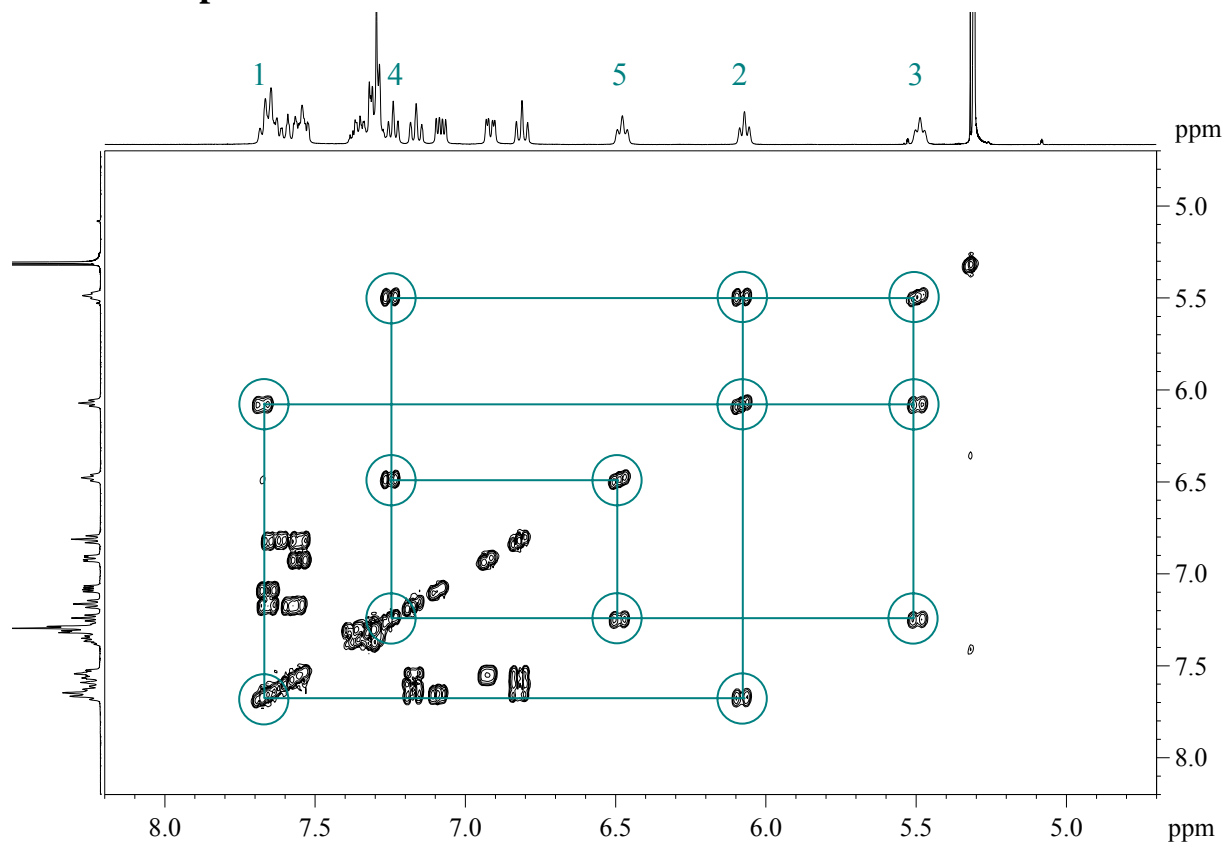


Abbildung A10: Auszug aus dem ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum der in CD_2Cl_2 aufgelösten Kristalle des Dimers $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2(\text{BF}_4)_2]$ bei -31°C . Die 5 Protonen der Aromatenbrücke sind eingekreist und entsprechen der Beschriftung in Abbildung A11.

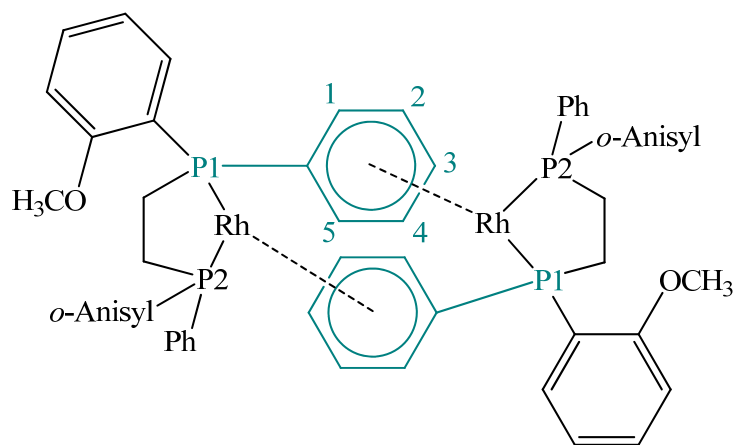


Abbildung A11: Zuordnung der Protonen in $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2(\text{BF}_4)_2]$.

7.5.3 Zu Kapitel 4

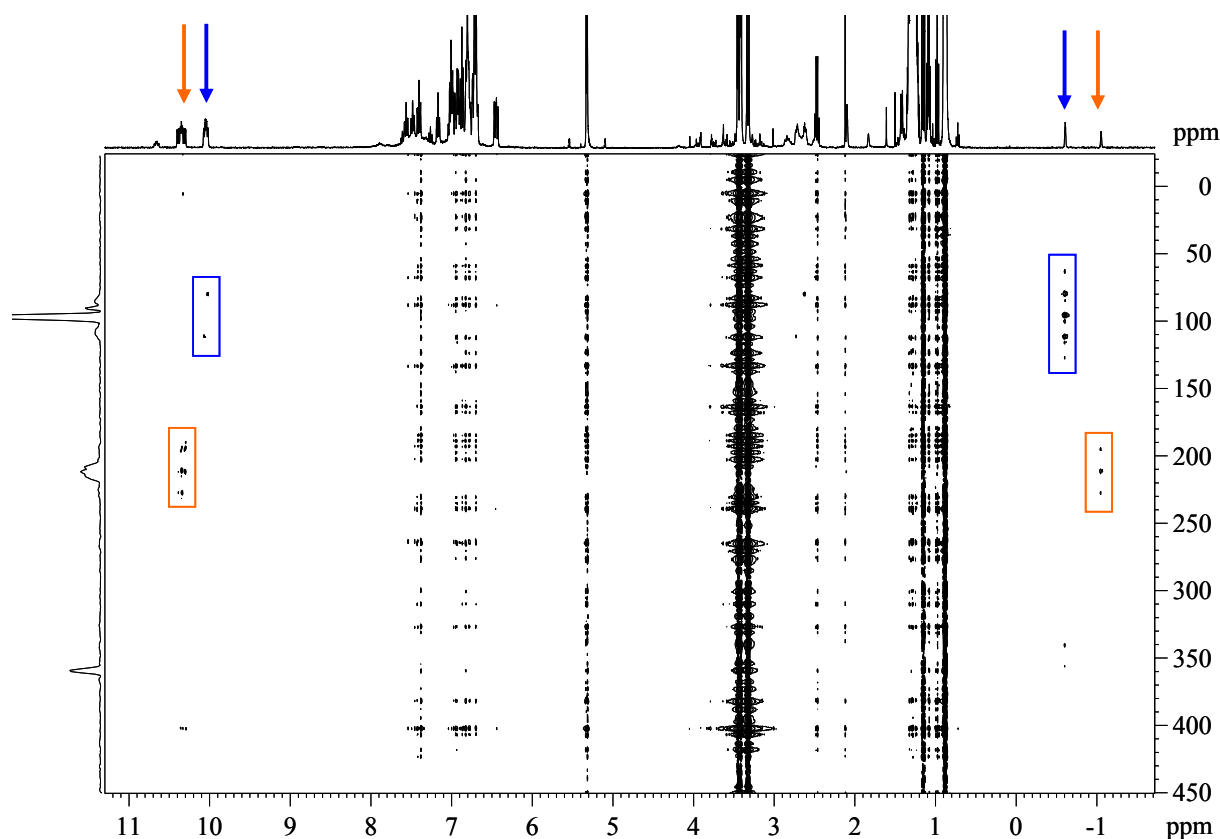


Abbildung A12: ^1H - $^{103}\text{Rh}\{^{31}\text{P}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum der drei Dreikernkomplexe des DIPAMP mit verschiedenen μ_3 -verbrückenden Anionen in CD_2Cl_2 (blau: $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$, schwarz: $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$).

Eine deutliche Korrelation der beiden agostischen Protonen und der hochfeldverschobenen Protonen der $\mu_3\text{-OH}$ -Brücke des $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$ sowie des $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$ ist sichtbar. $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ sollte ebenfalls eine Korrelation des Rhodiumatoms mit dem agostischen Protonen aufweisen, allerdings ist vermutlich die Konzentration dieses Dreikernkomplexes in Lösung zu gering. Die Aufspaltung entlang der vertikalen Achse (F_1 , ^{103}Rh) entsteht durch die skalare Kopplung ^{103}Rh - ^{31}P .

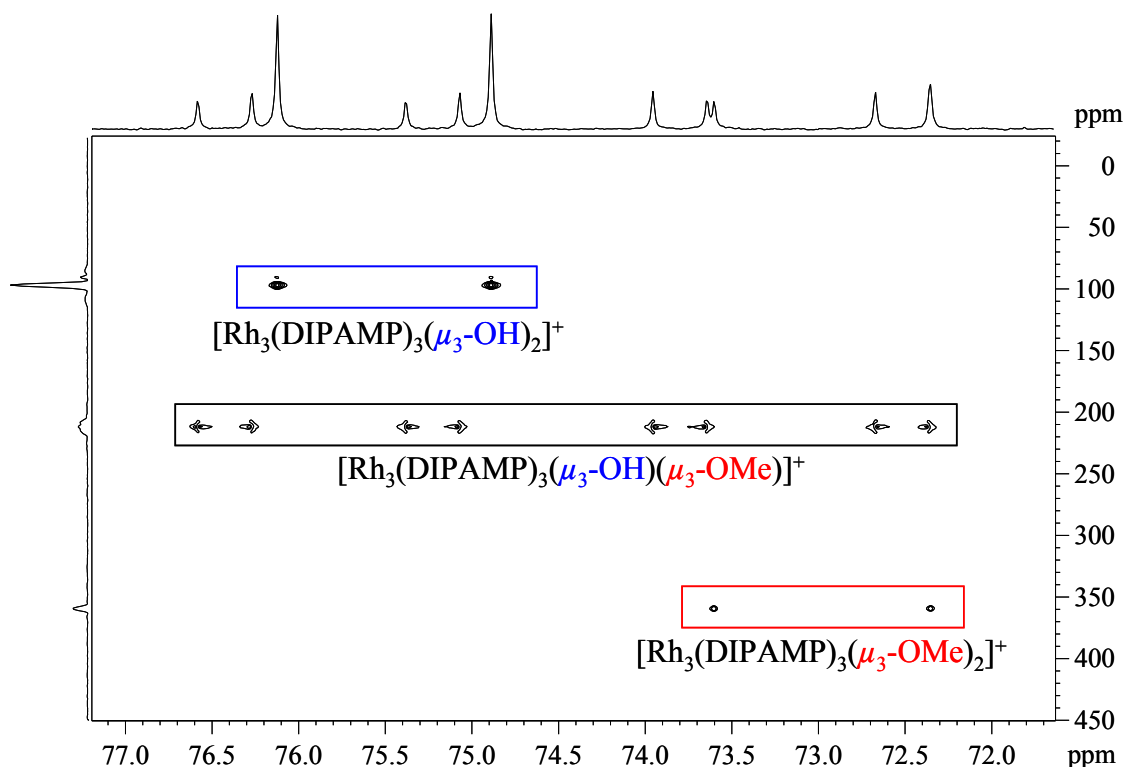


Abbildung A13: ^{31}P - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum der drei Dreikernkomplexe des DIPAMP mit verschiedenen μ_3 -verbrückenden Anionen in CD_2Cl_2

Tabelle A1: Zusammenstellung ^{31}P -NMR-spektroskopischer Daten bekannter Rhodium/DIPAMP-Komplexe.

Komplex	Lösungsmittel	δ [ppm]	$J_{\text{P-Rh}}$ ($J_{\text{P-P}}$) [Hz]
$[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{NBD})]\text{BF}_4$	CD_3OD	49,8	158,3
$[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{COD})]\text{BF}_4$	CD_3OD	50,9	150,8
$[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$	CD_3OD	80,6	208,1
$[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2]\text{BF}_4$	CD_2Cl_2	54,9	137,9
$[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{Benzol})]\text{BF}_4$	CD_3OD	72,4	206,7
Oxid (aus dem Solvenskomplex)	CD_3OD	37,1	-
$[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$	CD_2Cl_2	73,0	202,4
	CD_3OD	73,0	202,5
$[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})(\mu_3\text{-OH})]\text{BF}_4$	CD_2Cl_2	75,8	195,0 (49,9)
		73,4	206,0 (49,9)
	CD_3OD	75,8	194,4 (50,6)
		73,3	207,9 (50,6)
$[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$	CD_2Cl_2	75,5	199,9
Oxid (aus $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$)	CD_3OD	31	-

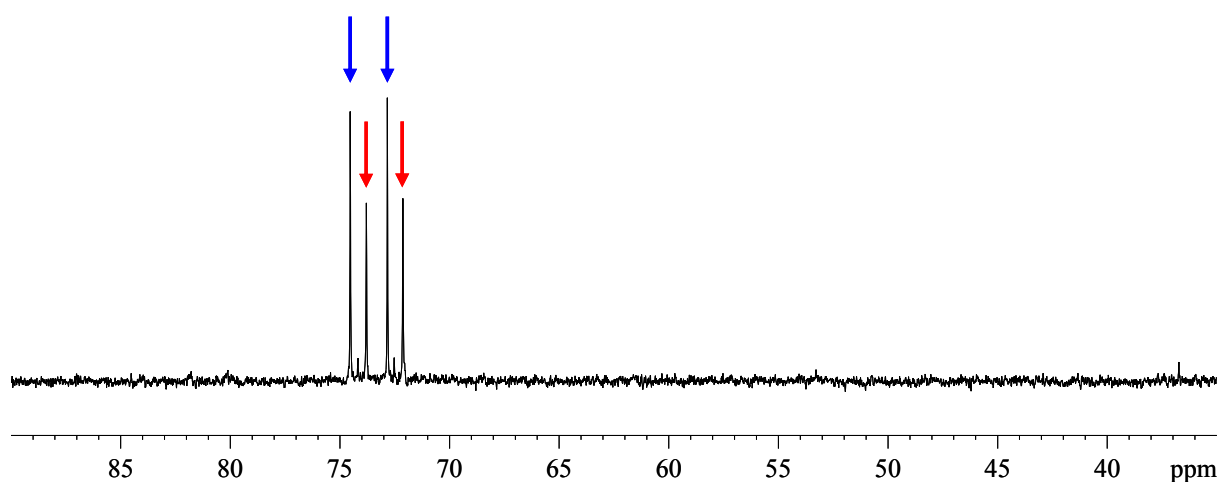


Abbildung A14: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach Beendigung der Hydrierung von (*Z*)-(*N*)-Acetylaminozimtsäuremethylester (2 mmol), bei der nach etwa 20% Umsatz NEt_3 ($\text{Rh}:\text{NEt}_3 = 1:35$) zugesetzt wurde. Die roten Pfeile kennzeichnen den entstandenen Dreikernkomplex $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$, die blauen Pfeile den Aromatenkomplex mit dem Hydrierprodukt.

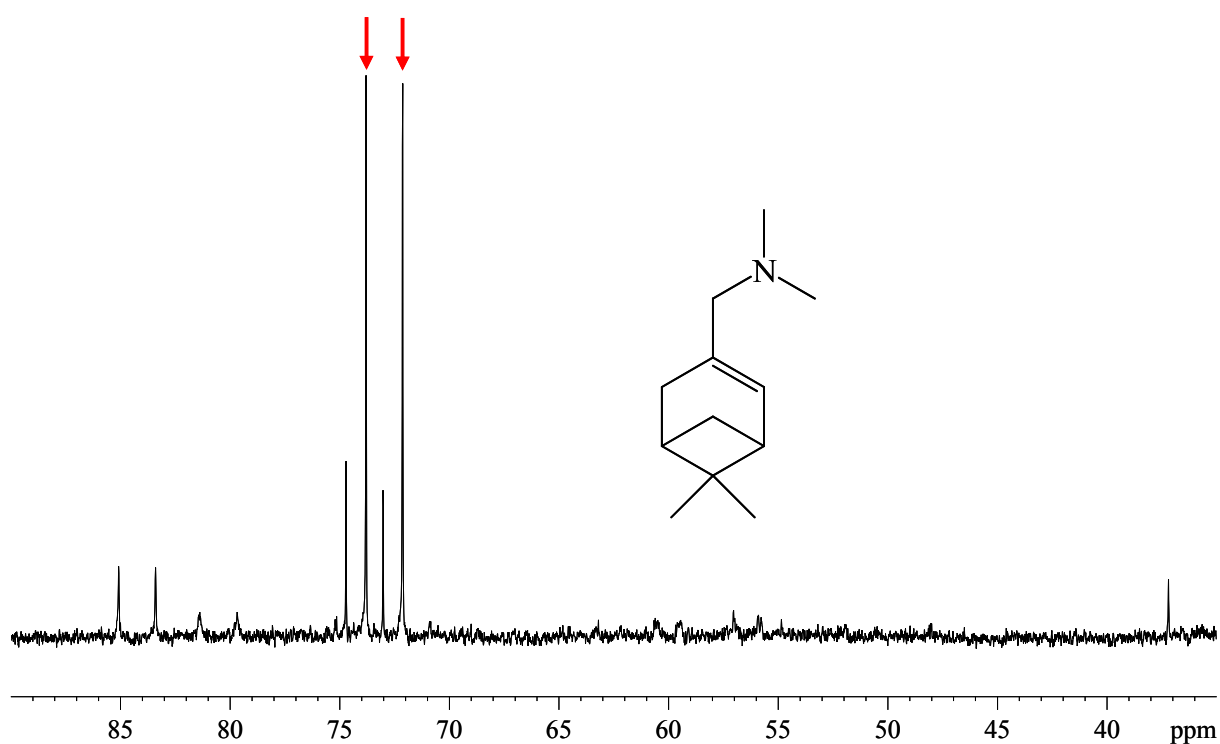


Abbildung A15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und 1-(6,6-Dimethylbicyclo-[3.1.1]-hept-2-en-3-yl)-*N,N*-dimethylmethanamin ($\text{Rh}:\text{Substrat} = \text{ca. } 1:2$). Etwa 50% $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ (rote Pfeile) wurden gebildet.

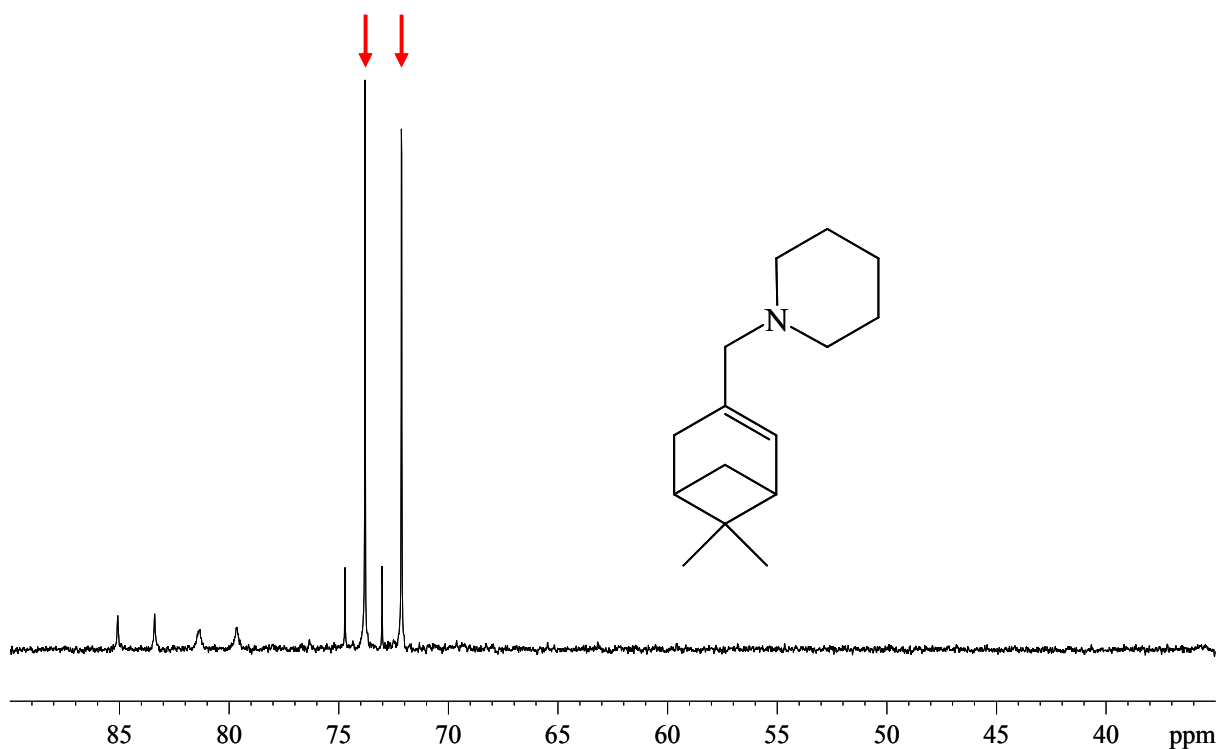


Abbildung A16: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und 1-((6,6-Dimethylbicyclo-[3.1.1]hept-2-en-3-yl)methyl)piperidin (Rh:Substrat = ca. 1:2). Etwa 65% $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ (rote Pfeile) wurden gebildet.

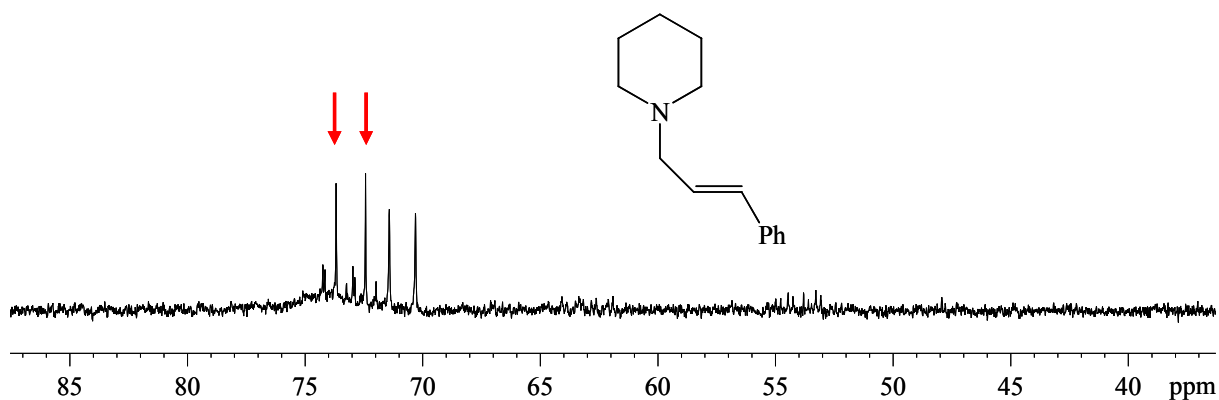


Abbildung A17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und 3-Phenyl-1-piperidino-prop-2-en (Rh:Substrat = ca. 1:10). Etwa 50% $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ (rote Pfeile) wurden gebildet.

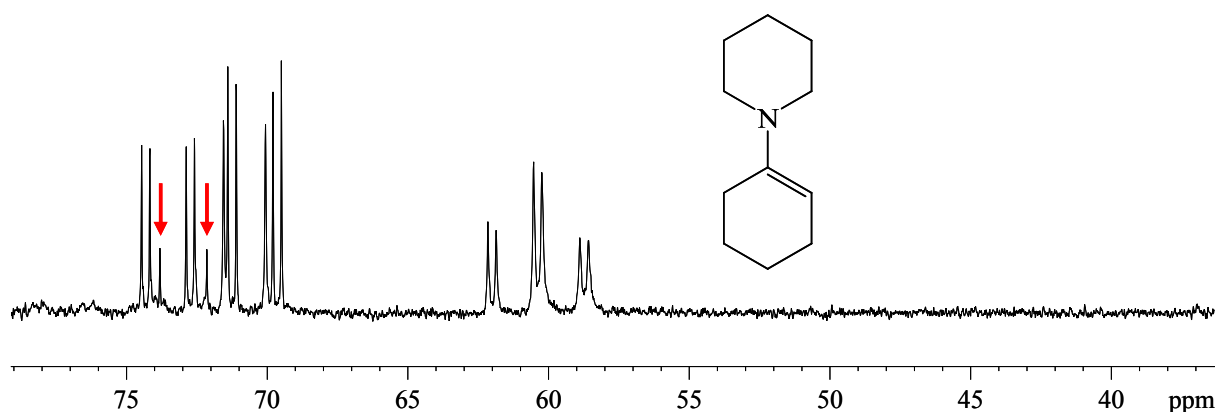


Abbildung A18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und 1-Piperidino-cyclohex-1-en (Rh:Substrat = ca. 1:10). Etwa 4% $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ (rote Pfeile) wurden gebildet.

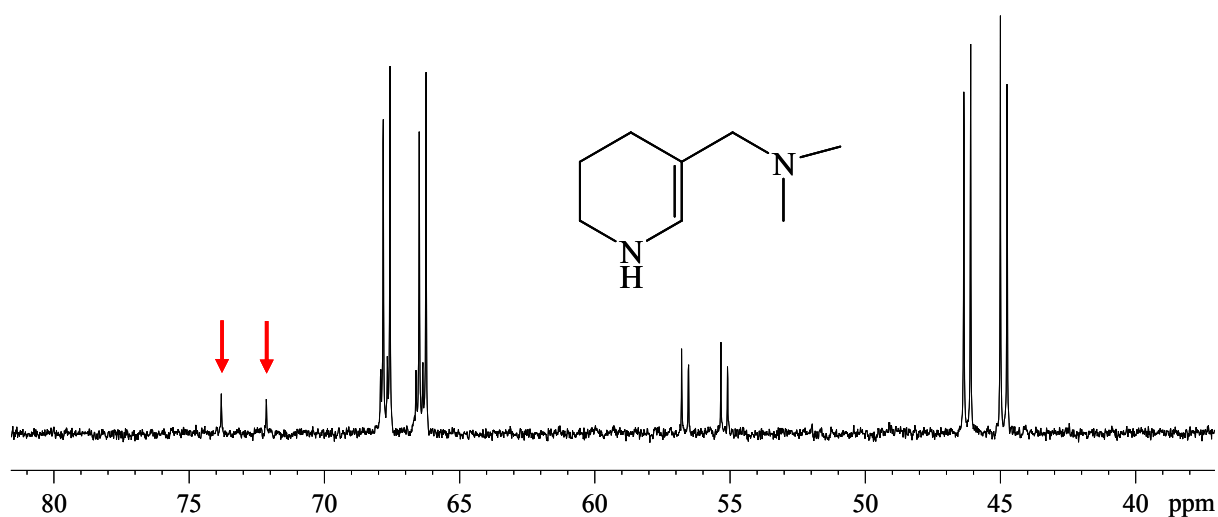


Abbildung A19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und 3-(*N,N*-Dimethylmethanamino)1,4,5,6-tetrahydropyridin (Rh:Substrat = ca. 1:10). Etwa 2% $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ (rote Pfeile) wurden gebildet.

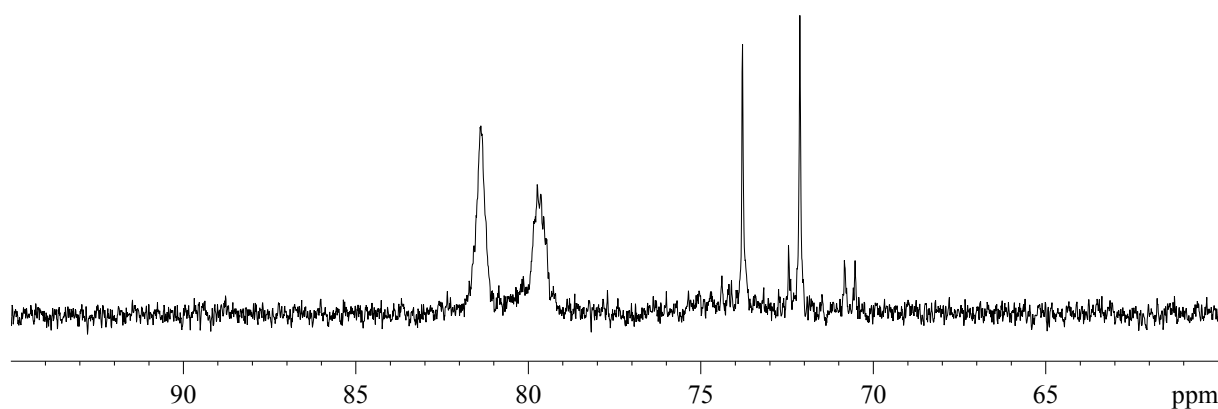


Abbildung A20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ in CD_3OD und HBF_4 (Rh: HBF_4 = 2:1).

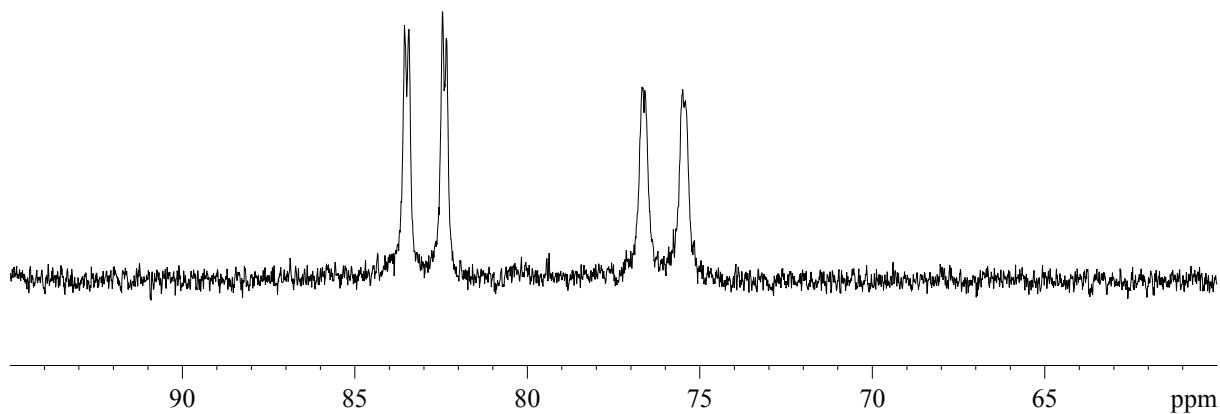


Abbildung A21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$ (frisch hergestellt durch Einengen von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$) in CD_2Cl_2 nach Zugabe von HBF_4 ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:30$).

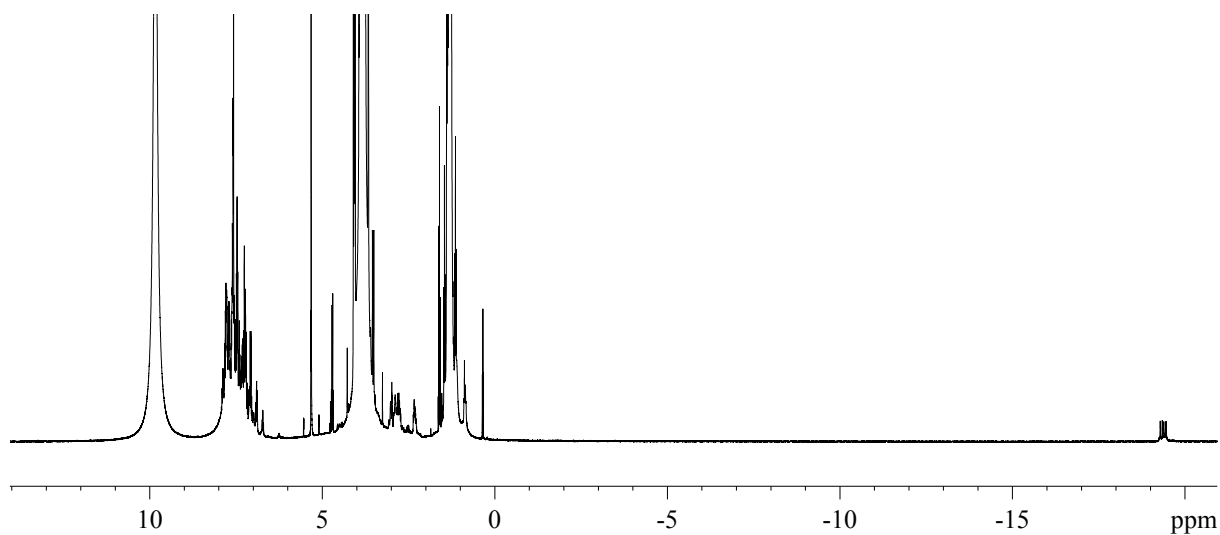


Abbildung A22: ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})]_2(\text{BF}_4)_2$ (frisch hergestellt durch Einengen von $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{MeOH})_2]\text{BF}_4$) in CD_2Cl_2 nach Zugabe von HBF_4 ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:30$). Bei -19,4 ppm ist das – wenn auch sehr kleine – Signal eines Hydrids sichtbar.

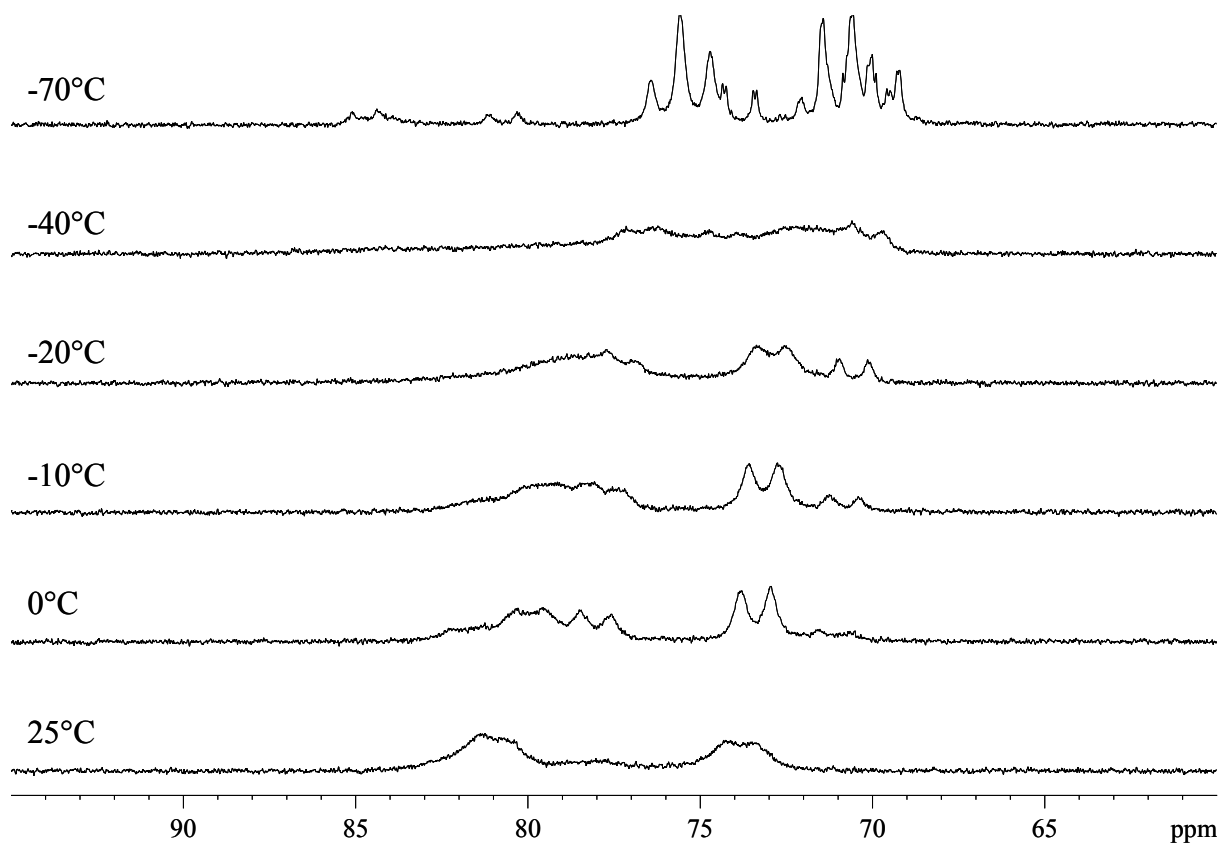


Abbildung A23: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren einer Lösung aus $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\text{OMe})_2]\text{BF}_4$ und HBF_4 ($\text{Rh}:\text{HBF}_4 = 1:10$) in CD_3OD . Ausgehend von 25°C wurde die Lösung schrittweise abgekühlt.

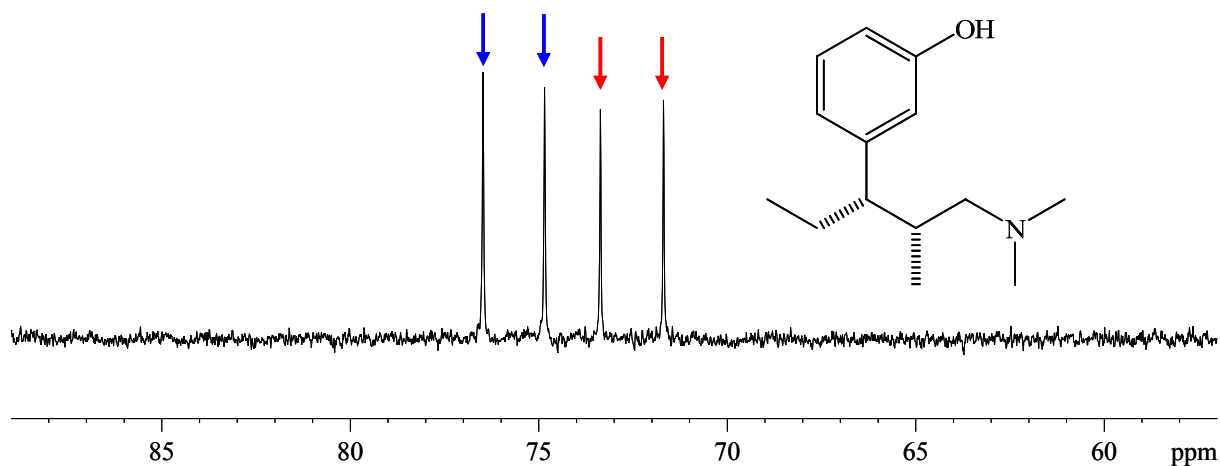


Abbildung A24: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ und 3-[(2*R*,3*S*)-1-(Dimethylamino)-2-methylpentan-3-yl]phenol ($\text{Rh}:\text{Substrat} = \text{ca. } 1:10$). Die Farbzunordnung der Pfeile entspricht der in Abbildung 40.

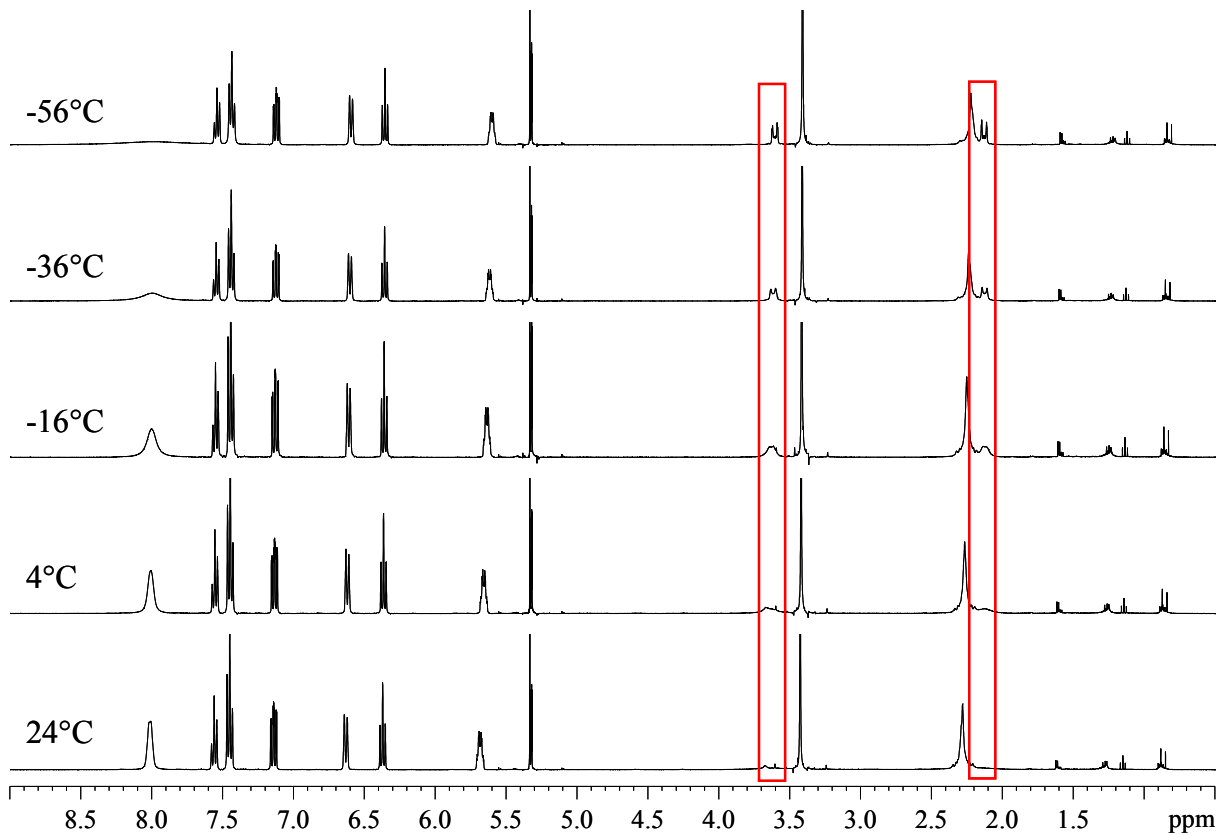


Abbildung A25: ^1H -NMR-Spektren des $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in CD_2Cl_2 . Von Raumtemperatur ausgehend wurde die Lösung schrittweise abgekühlt. Die Signale des Ethens (rot umrandet) werden mit abnehmender Temperatur zunehmend sichtbar.

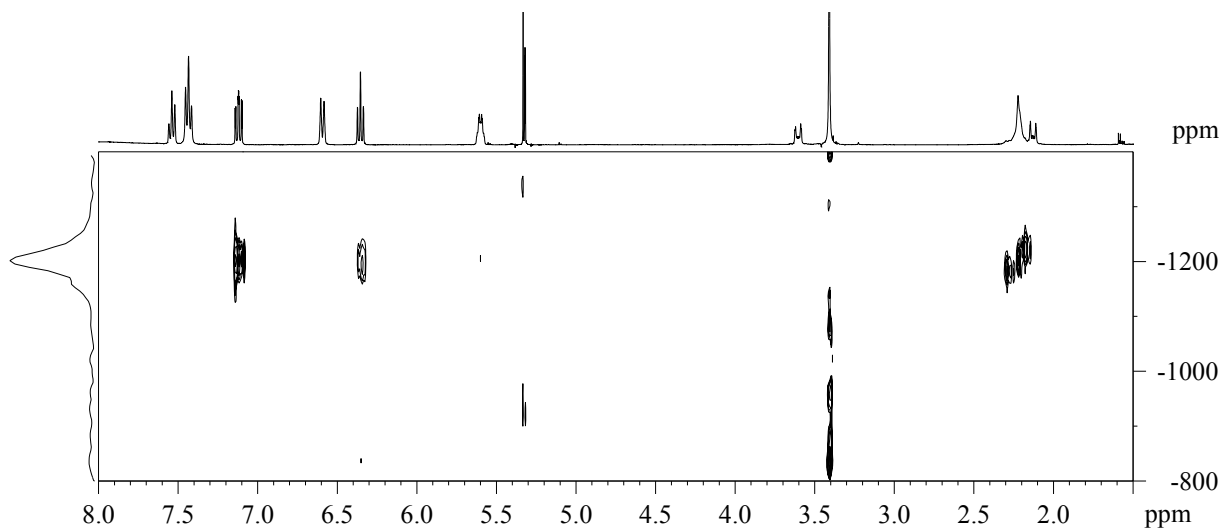


Abbildung A26: ^1H - $^{103}\text{Rh}\{^{31}\text{P}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum bei -31°C des *Kations* im $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in CD_2Cl_2 .

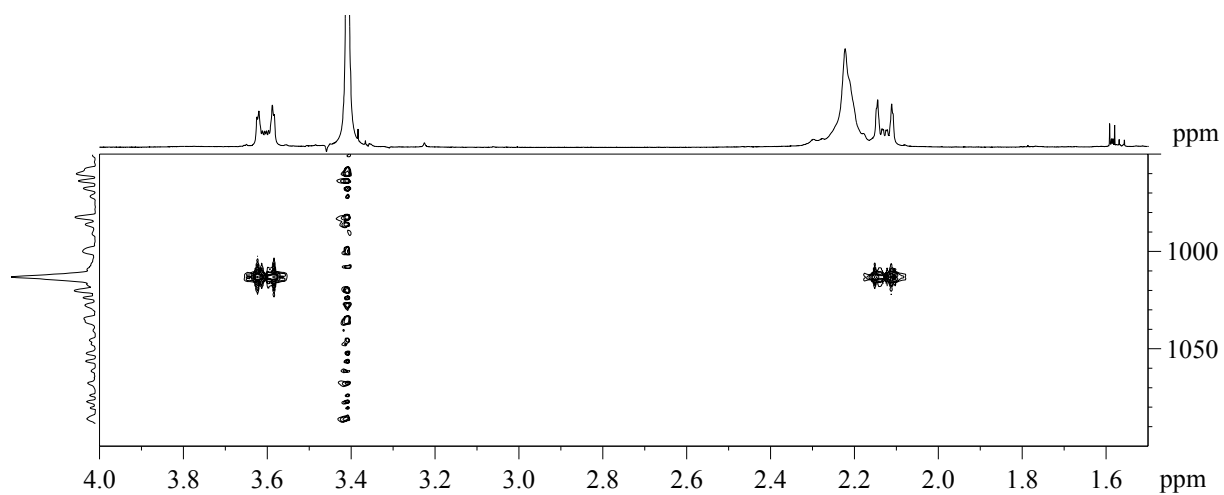


Abbildung A27: ^1H - $^{103}\text{Rh}\{^{31}\text{P}\}$ -HMQC-NMR-Spektrum bei -31°C des *Anions* im $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})_2][\text{Rh}(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in CD_2Cl_2 .

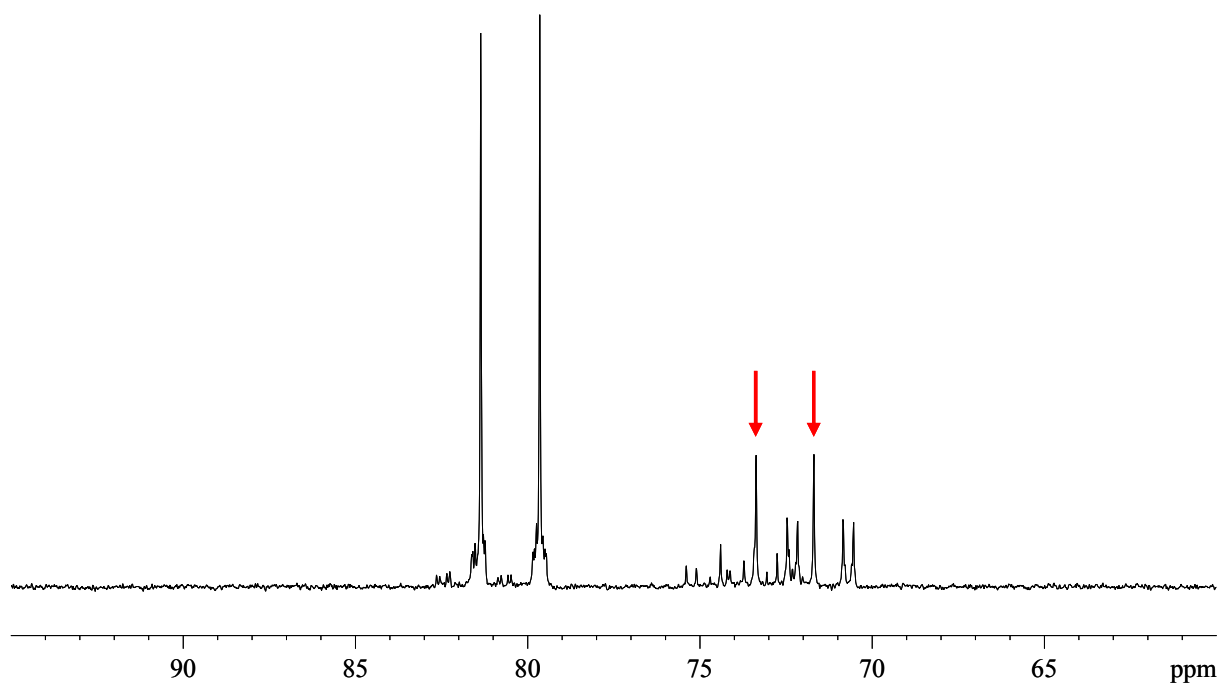


Abbildung A28: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (0,02 mmol) und 0,075 mmol NaCl. Die durch rote Pfeile markierten Peaks entsprechen $[\text{Rh}_3(\text{DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$.

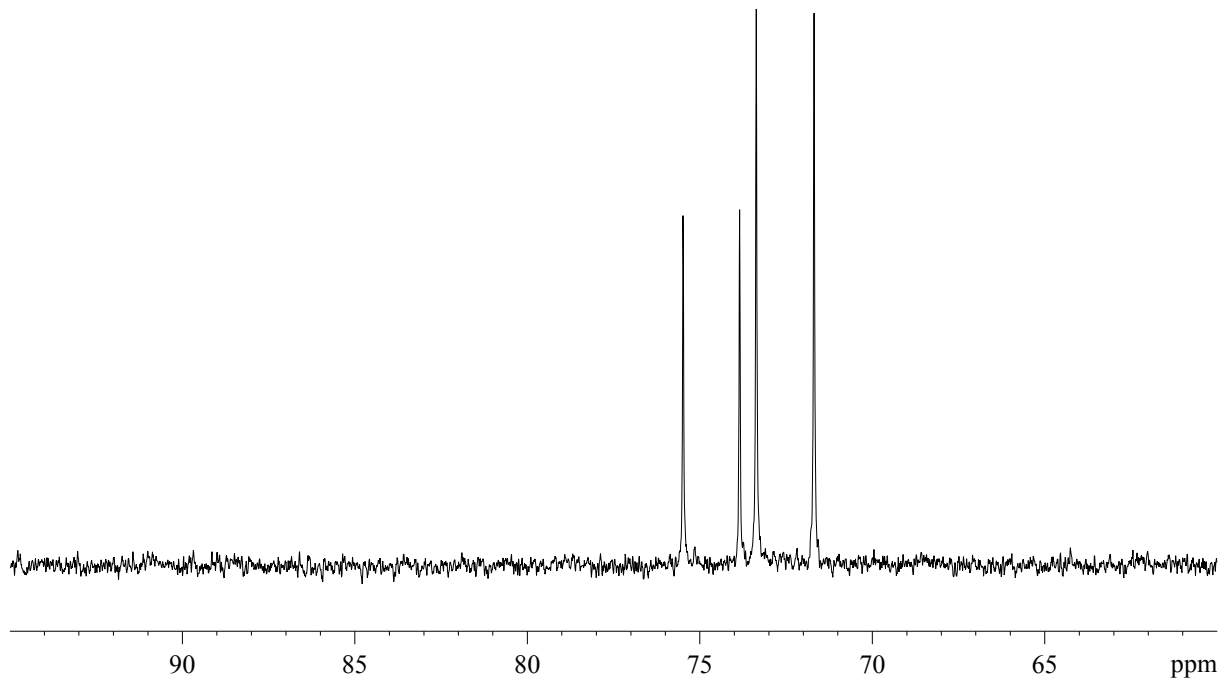


Abbildung A29: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{DIPAMP})(\text{CD}_3\text{OD})_2]\text{BF}_4$ (0,01 mmol) und 0,34 mmol NaCl.

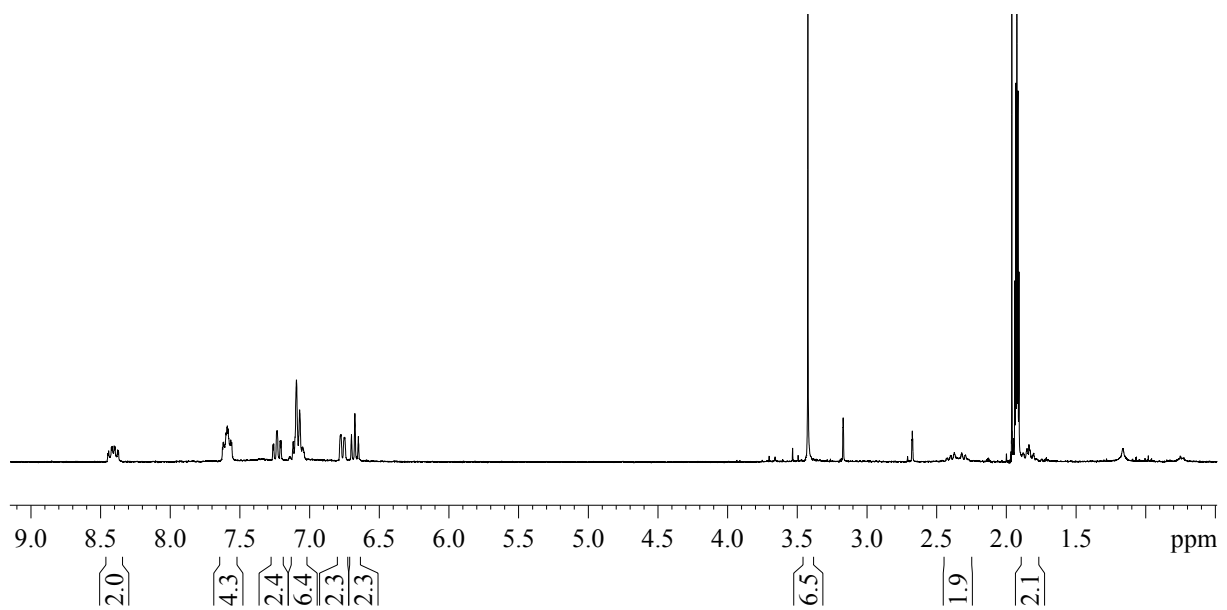


Abbildung A30: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$ in Aceton- d_6 .

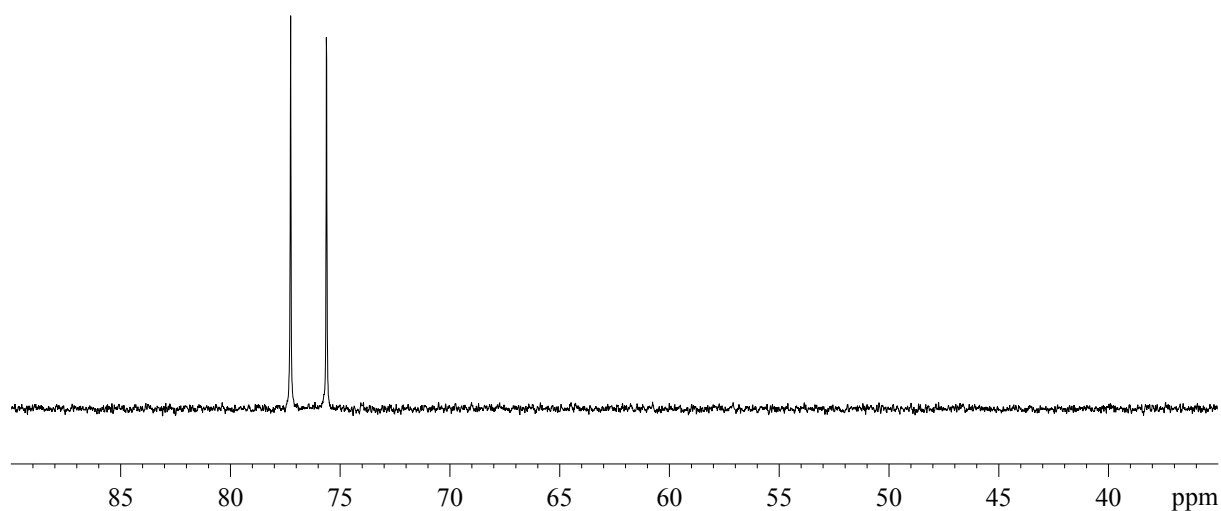


Abbildung A31: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}_2(\text{DIPAMP})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$ in Aceton- d_6 .

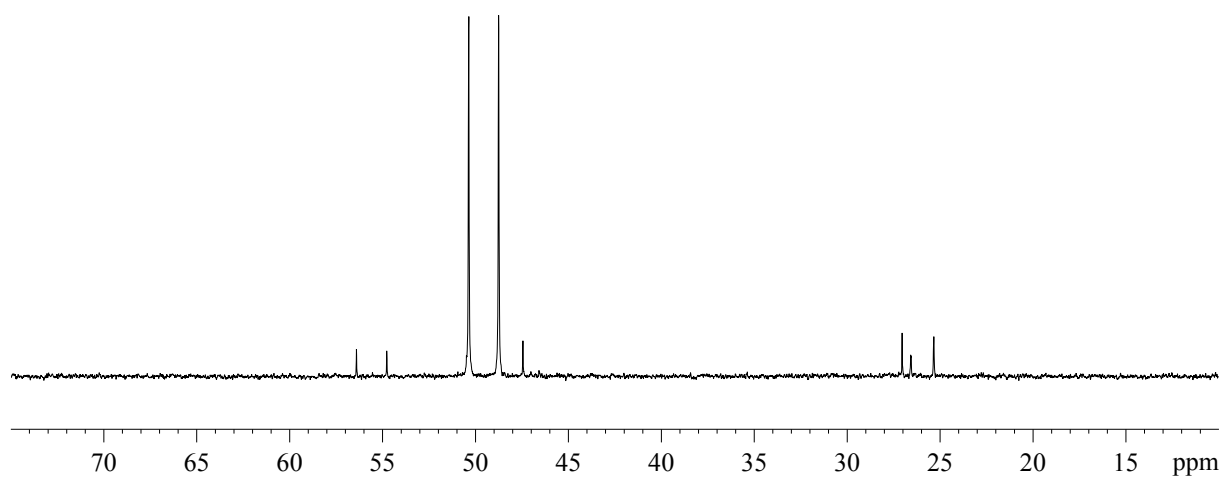


Abbildung A32: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}_2(\text{BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$ in C_6D_6 . Die Dublett bei 26 ppm weist ein Kopplungskonstante von 207 Hz auf, entspricht also nicht dem Diolefin-Komplex. Ein weiteres Dublett (δ 55,6 ppm, $J_{\text{P-Rh}} = 198,3$ Hz) kann nicht zugeordnet werden.

7.5.4 Zu Kapitel 5

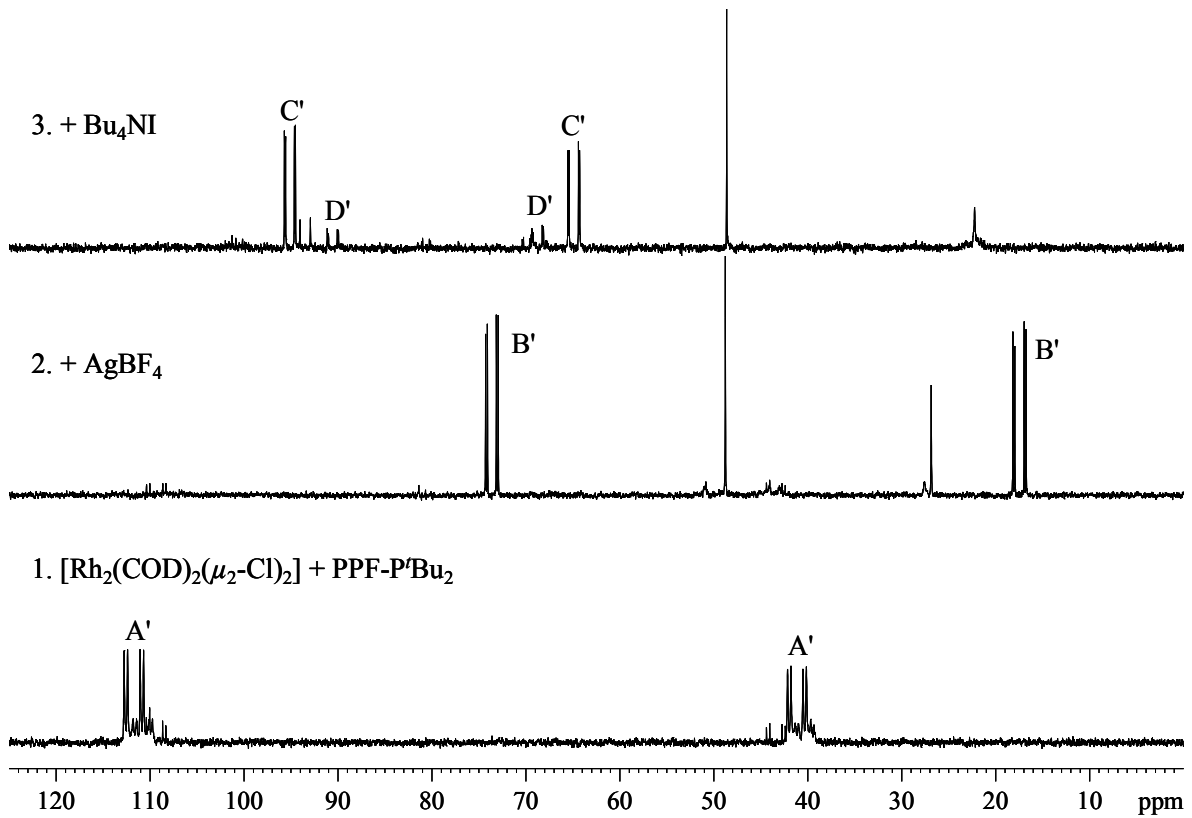


Abbildung A33: Reproduktion des Halogenaustauschprotokolls nach Ref. [22h] für den chiralen C_1 -symmetrischen Liganden $\text{PPF-P}'\text{Bu}_2$ mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie (in THF-d_8).

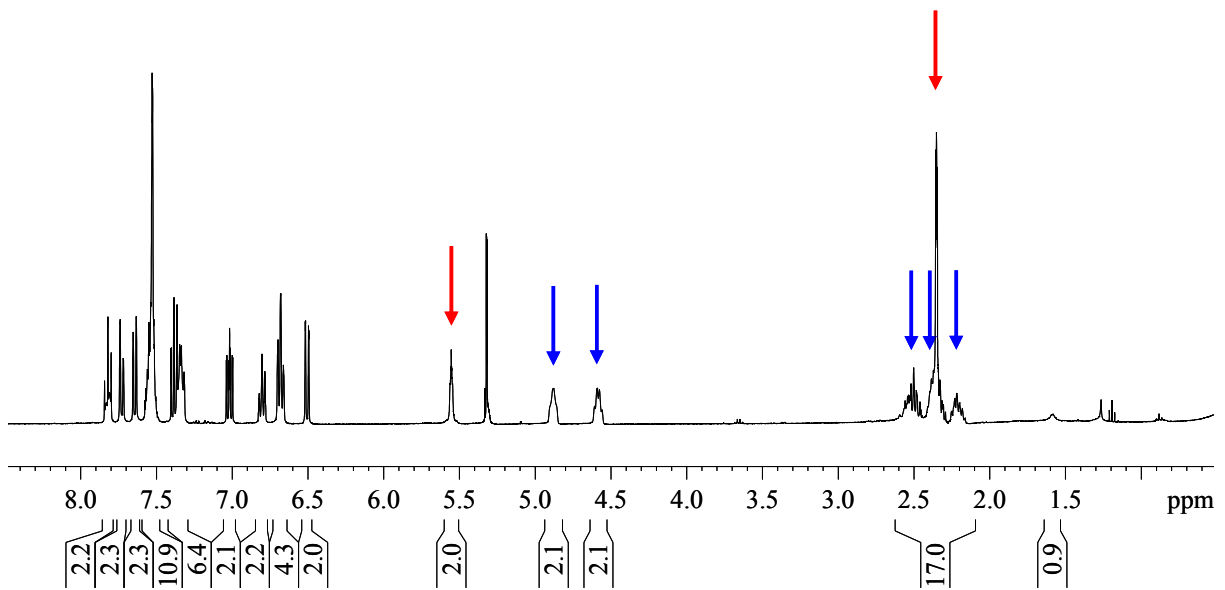


Abbildung A34: ^1H -NMR-Spektrum für die Bildung von $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]\text{OTf}$ aus $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ und BINAP in $\text{CD}_2\text{ClCD}_2\text{Cl}$. Sowohl die Signale des gebundenen (blaue Pfeile) als auch die des freien COD (rote Pfeile) sind sichtbar.

7.6 Beispielrechnung zum Umsatz der stöchiometrischen Diolefinhydrierung

Für das Beispiel $[\text{Rh}(\text{Et-DuPHOS})(\text{COD})]\text{BF}_4$ in MeOH wurde die Pseudogeschwindigkeitskonstante zu

$k_{2\text{COD}} = 0,026 \text{ min}^{-1}$ ermittelt.

Für den Umsatz an Diolefin-Komplex in % gilt:

$$n = 1 - \frac{P}{S_0} = (1 - e^{-kt}) \cdot 100\%$$

mit P = Stoffmenge des Solvenskomplexes und $S_0 = 1 \text{ mmol}$ (Stoffmenge an Diolefin-Komplex vor Beginn der Reaktion). Daraus folgt:

$$n = (1 - e^{-0,026 \text{ min}^{-1} \cdot 90 \text{ min}}) \cdot 100\%$$

$$n = 90,37\%$$

Der Umsatz an Diolefin-Komplex nach 90 min beträgt ca. 90%, d.h. es liegen noch etwa 10% des Diolefin-Komplexes in Lösung vor.

7.7 Kristallographische Daten

Tabelle A2: Ausgewählte Abstände und Winkel von aromatenverbrückten Dimeren aus Röntgenkristallstrukturanalysen.

Komplex	Rh-Rh [Å]	Rh-P [Å]	P-Rh-P [°]	Rh-C [Å]
[Rh((<i>S,S</i>)-DIPAMP)] ₂ (BF ₄) ₂ ^[48]	4,144	2,221-2,228(2)	84,2(1)	2,258-2,346(8)
[Rh(DPPE)] ₂ (BF ₄) ₂ ^[48]	4,277	2,218-2,222(2)	84,2(1)	2,266-2,358(5)
[Rh((<i>R</i>)-BINAP)] ₂ (BF ₄) ₂	4,498	2,231-2,246(3)	88,5-89,5(1)	2,269-2,379(9)

Tabelle A3: Ausgewählte Abstände und Winkel von Dreikernkomplexen des Typs [Rh₃(PP)₃(μ₃-OMe)_{2-x}(μ₃-OH)_x]BF₄ (x = 0, 1, 2) aus Röntgenkristallstrukturanalysen.

Komplex	Rh-Rh [Å]	Rh-P [Å]	Rh-O [Å]	Rh-Rh-Rh [°]	P-Rh-P [°]	Rh-X-Rh [°]
[Rh ₃ ((<i>S,S</i>)-DIPAMP) ₃ (μ ₃ -OMe) ₂]BF ₄ ^[48]	3,038- 3,139(1)	2,186- 2,209(3)	2,133-2,175(7)	58,6-61,9(1)	82,3-84,5(1)	89,7-94,3(3)
[Rh ₃ ((<i>S,S</i>)-DIPAMP) ₃ (μ ₃ -OH) ₂]BF ₄	2,996- 3,051(1)	2,173- 2,176(2)	2,122-2,143(4)	58,8-60,6(1)	84,1-84,9(1)	89,3-91,8(2)
[Rh ₃ ((<i>S,S</i>)-Me-DuPHOS) ₃ (μ ₃ -OMe) ₂]BF ₄	3,090- 3,145(1)	2,178- 2,192(2)	2,154-2,173(3)	58,9-60,6(1)	83,6-84,5(1)	90,9-93,5(1)
[Rh ₃ ((<i>S,S</i>)-Me-DuPHOS) ₃ (μ ₃ -OH) ₂]BF ₄ ^[48]	3,069- 3,112(1)	2,166- 2,185(3)	2,132-2,173(6)	59,2-60,6(1)	85,1-85,2(1)	90,1-91,8(2)
[Rh ₃ ((<i>S,S</i>)-Me-DuPHOS) ₃ (μ ₃ -OMe)(μ ₃ -OH)]BF ₄ ^[48]	3,084- 3,127(1)	2,169- 2,185(3)	OC:2,186-2,190(5) OH:2,147-2,152(5)	59,5-60,9(1)	84,6-84,8(1)	OC:89,6-91,3(2) OH:91,6-93,3(2)

Tabelle A4: Ausgewählte Abstände und Winkel von Mehrkernkomplexen des Typs $[\text{Rh}_3(\text{PP})_3(\mu_3\text{-X})_2]\text{Anion}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bzw. $[\text{Rh}_2(\text{PP})_2(\mu_3\text{-X})_2]$ aus Röntgenkristallstrukturanalysen.

Komplex	Rh-Rh [Å]	Rh-P [Å]	Rh-X [Å]	Rh-Rh-Rh [°]	P-Rh-P [°]	Rh-X-Rh [°]
$[\text{Rh}_3((R)\text{-BINAP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{OTf}$	3,258-3,294(1)	2,203-2,228(3)	2,423-2,436(3)	59,6-60,6(1)	89,8-89,8(1)	77,7(1)
$[\text{Rh}_2((S)\text{-BINAP})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	3,291(2)	2,193-2,209(4)	2,403-2,428(4)	-	90,9-91,0(2)	85,6-86,0(2)
$[\text{Rh}_3((R,R)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$	3,128-3,197(2)	2,179-2,189(3)	2,419-2,434(3)	58,7-60,9(1)	84,8-85,2(2)	82,0-82,4(1)
$[\text{Rh}_3((R,R)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{BF}_4$	3,175-3,275(1)	2,172-2,179(1)	2,460-2,479(1)	58,1-61,8(1)	84,9-85,7(1)	80,0-83,4(1)
$[\text{Rh}_2((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	3,167(1)	2,155-2,166(1)	2,414-2,458(1)	-	85,6-85,7(1)	80,7-81,5(1)
$[\text{Rh}_3((R,R)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-Br})_{0,8}(\mu_3\text{-Cl})_{1,2}]\text{BF}_4$	3,224-3,274(1)	2,168-2,176(1)	Br: 2,538-2,571(2) Cl: 2,453-2,470(2)	59,1-60,7(1)	85,4-85,7(1)	77,6-80,2(1)
$[\text{Rh}_2((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$	3,263(1)	2,164-2,173(1)	2,526-2,572(1)	-	86,0-86,1(1)	79,3-80,0(1)
$[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	3,308(1)	2,158-2,161(1)	2,409-2,435(1)	-	85,4-86,2(1)	83,7-84,7(1)
$[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$	3,096(1)	2,248-2,262(2)	2,572-2,599(1) 2,624(1), (aus HBr)	-	86,2(1)	84,7(1)

Tabelle A5: Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung der Röntgenkristallstrukturen der Diolefin Komplexe.

Verbindung	[Rh((<i>R,S</i>)-PPF-P ^t Bu ₂)(NBD)]BF ₄ * ¼ MeOH	[Rh((<i>S</i>)-BINAP)(NBD)]BF ₄	[Rh((<i>S</i>)-BINAP)(COD)]BF ₄
Summenformel	C _{39,25} H ₄₈ BF ₄ FeO _{0,25} P ₂ Rh	C ₅₁ H ₄₀ BF ₄ P ₂ Rh	C ₅₂ H ₄₂ BF ₄ P ₂ Rh
Molmasse	831,29	904,49	920,53
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	10,584 (2)	10,782 (2)	10,679 (2)
b [Å]	18,744 (4)	11,061 (2)	18,928 (4)
c [Å]	19,283 (4)	34,928 (7)	21,080 (4)
α [°]	90	90	90
β [°]	96,17 (3)	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3803,3 (13)	4165,4 (15)	4261,0 (15)
d _c [Mg/m ³]	1,452	1,442	1,435
Z	4	4	4
μ [mm ⁻¹]	0,947	0,541	0,530
F(000)	1710	1848	1888
Kristallgröße [mm]	0,4 x 0,3 x 0,3	0,5 x 0,4 x 0,1	0,5 x 0,3 x 0,2
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2θ) [°]	3,88 – 58,52	3,86 – 51,46	3,86 – 50,00
hkl-Bereich	-13/14, -25/25, -26/26	-13/13, 0/13, 0/42	-12/12, -22/22, -25/25
gemessene Reflexe	72067	7843	43952
unabhängige Reflexe	20523	7843	7488
beobachtete Reflexe	18743	5276	5634
verfeinerte Parameter	882	466	541
R (int)	0,0478	0,0000	0,0762
R1 (2σ(I))	0,0300	0,0536	0,0363
R1 (alle Daten)	0,0332	0,0737	0,0538
wR2 (alle Daten)	0,0752	0,1074	0,0650
Güte der Anpassung S	0,920	0,983	0,821
Flack Parameter	0,01(1)	0,01 (4)	0,00 (3)
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,72/-0,65	1,08/-1,16	1,16/-0,41

Tabelle A5: Fortsetzung.

Verbindung	[Rh((<i>R</i>)-BINAP)(COD)]OTf * 2 MeOH	[Rh(BINAP)(NBD)]OTf * ¾ BuOH
Summenformel	C ₅₅ H ₅₂ F ₃ O ₅ P ₂ RhS	C _{55,75} H ₄₉ F ₃ O _{3,75} P ₂ RhS
Molmasse	1046,88	1032,86
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁
a [Å]	11,903 (1)	10,857 (2)
b [Å]	13,683 (1)	11,173 (2)
c [Å]	29,568 (1)	20,707 (4)
α [°]	90	90
β [°]	90	102,74 (3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	4815,9 (3)	2450,3 (8)
d _c [Mg/m ³]	1,444	1,400
Z	4	2
μ [mm ⁻¹]	0,525	0,513
F(000)	2160	1063
Kristallgröße [mm]	0,4 x 0,3 x 0,2	0,6 x 0,3 x 0,15
Temperatur [K]	200	200
Scan-Bereich (2θ) [°]	3,28 – 51,00	4,16 – 50,00
hkl-Bereich	-14/14, 0/16, 0/35	-12/12, -13/13, 0/24
gemessene Reflexe	8951	8240
unabhängige Reflexe	8951	8240
beobachtete Reflexe	7155	3599
verfeinerte Parameter	589	602
R (int)	0,0000	0,0000
R1 (2σ(I))	0,0338	0,0481
R1 (alle Daten)	0,0408	0,1036
wR2 (alle Daten)	0,0795	0,0976
Güte der Anpassung S	0,876	0,673
Flack Parameter	-0,02 (2)	0,07 (4)
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,73/-0,64	0,56/-0,50

Tabelle A6: Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung der Röntgenkristallstrukturen der Solvenskomplexe.

Verbindung	[Rh((S)-BINAP) (MeOH) ₂]BF ₄ * 5MeOH	[Rh((S)-BINAP) (THF) ₂]BF ₄ * THF	[Rh((R)-BINAP) (Aceton) ₂]BF ₄ * ½ Aceton * ½ Et ₂ O
Summenformel	C ₅₁ H ₄₀ BF ₄ O ₇ P ₂ Rh	C ₅₆ H ₅₈ O ₃ BF ₄ P ₂ Rh	C _{53,5} H ₅₂ O ₃ BF ₄ P ₂ Rh
Molmasse	1016,49	1030,68	994,61
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	12,351 (1)	11,918 (2)	11,971 (1)
b [Å]	13,064 (1)	15,845 (3)	13,627 (1)
c [Å]	31,480 (1)	26,245 (5)	33,278 (1)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	5079,3 (2)	4956,1 (17)	5428,4 (2)
d _c [Mg/m ³]	1,329	1,381	1,217
Z	4	4	4
μ [mm ⁻¹]	0,46	0,47	0,43
F(000)	2072	2136	2052
Kristallgröße [mm]	0,5 x 0,5 x 0,5	0,3 x 0,3 x 0,3	0,5 x 0,4 x 0,3
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2θ) [°]	3,54 – 52,00	3,00 – 51,22	3,62 – 50,00
hkl-Bereich	-15/15, -16/16, -38/38	-14/14, -19/19, -31/31	-14/14, -16/16, -39/39
gemessene Reflexe	69847	68593	70182
unabhängige Reflexe	9367	7951	8050
beobachtete Reflexe	9957	9318	9541
verfeinerte Parameter	640	608	605
R (int)	0,0486	0,0428	0,0501
R1 (2σ(I))	0,0248	0,0279	0,0453
R1 (alle Daten)	0,0271	0,0350	0,0526
wR2 (alle Daten)	0,0643	0,0588	0,1191
Güte der Anpassung S	0,998	0,862	0,967
Flack Parameter	-0,02(2)	-0,02(2)	-0,01(3)
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,49/-0,27	0,37/-0,30	1,64/-0,68

Tabelle A7: Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung der Röntgenkristallstrukturen des aromatenverbrückten BINAP-Dimers sowie der Dreikernkomplexe $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_2\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4$.

Verbindung	$[\text{Rh}((R)\text{-BINAP})_2(\text{BF}_4)_2]$	$[\text{Rh}_3((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$	$[\text{Rh}_3((S,S)\text{-DIPAMP})_3(\mu_3\text{-OH})_2]\text{BF}_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{88}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{F}_8\text{P}_4\text{Rh}_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}_6\text{Rh}_3$	$\text{C}_{86}\text{H}_{90}\text{BCl}_4\text{F}_4\text{O}_8\text{P}_6\text{Rh}_3$
Molmasse	1624,71	1376,64	1974,74
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	triklin
Raumgruppe	$C2$	$P4_32_12$	$P1$
a [Å]	29,101 (6)	14,537 (3)	13,059 (1)
b [Å]	13,173 (3)	14,537 (3)	13,290 (1)
c [Å]	21,516 (4)	58,019 (12)	14,771 (1)
α [°]	90	90	85,350 (4)
β [°]	93,70 (3)	90	68,380 (4)
γ [°]	90	90	67,901 (4)
V [Å ³]	8231 (3)	12261 (4)	2203,1 (2)
d_c [Mg/m ³]	1,311	1,491	1,488
Z	4	8	1
μ [mm ⁻¹]	0,54	1,01	0,85
F(000)	3296	5664	1004
Kristallgröße [mm]	0,5 x 0,25 x 0,08	0,5 x 0,45 x 0,4	0,5 x 0,5 x 0,3
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	2,80 – 49,50	2,88 – 49,28	3,62 – 50,00
hkl-Bereich	-34/34, -15/14, -25/25	-16/17, -16/17, -67/67	-15/15, -15/15, -17/17
gemessene Reflexe	46285	97736	27908
unabhängige Reflexe	6576	7974	13008
beobachtete Reflexe	13581	10085	14808
verfeinerte Parameter	937	647	1013
R (int)	0,1526	0,0795	0,0372
R1 (2 σ (I))	0,0450	0,0295	0,0280
R1 (alle Daten)	0,0980	0,0407	0,0339
wR2 (alle Daten)	0,0905	0,0508	0,0563
Güte der Anpassung S	0,649	0,829	0,988
Flack Parameter	-0,03 (3)	-0,03 (2)	-0,03 (2)
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,40/-0,61	0,42/-0,47	0,58/-0,49

Tabelle A8: Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung der Röntgenkristallstrukturen der μ -verbrückten Halogenmehrkernkomplexe.

Verbindung	[Rh ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-Du-PHOS) ₃ (μ_3 -Cl) ₂]BF ₄	[Rh ₂ ((<i>S,S</i>)-Me-Du-PHOS) ₂ (μ_2 -Cl) ₂]	[Rh ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-DuPHOS) ₃ (μ_3 -Br) _{0,8} (μ_3 -Cl) _{1,2}]BF ₄
Summenformel	C ₅₄ H ₈₄ BCl ₂ F ₄ P ₆ Rh ₃	C ₃₆ H ₅₆ Cl ₂ P ₄ Rh ₂	C ₅₄ H ₈₄ BBr _{0,8} Cl _{1,2} F ₄ P ₆ Rh ₃
Molmasse	1385,47	889,41	1421,04
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P ₄ ₁ ₂ ₁ ₂	P ₂ ₁	P ₂ ₁ ₂ ₁ ₂
a [Å]	14,483 (2)	11,230 (1)	16,431 (3)
b [Å]	14,483 (2)	16,429 (1)	20,348 (4)
c [Å]	58,043 (12)	11,318 (1)	21,116 (4)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	105,192 (3)	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	12175 (3)	2015,3 (1)	7060 (2)
d _c [Mg/m ³]	1,512	1,466	1,337
Z	8	2	4
μ [mm ⁻¹]	1,10	1,13	1,37
F(000)	5664	912	2890
Kristallgröße [mm]	0,3 x 0,3 x 0,2	0,5 x 0,5 x 0,4	0,5 x 0,3 x 0,2
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	2,90 – 50,00	3,72 – 56,26	2,78 – 51,36
hkl-Bereich	-17/17, -17/17, -68/67	-14/14, -21/21, -14/14	-19/19, -24/24, -25/25
gemessene Reflexe	74790	34667	97567
unabhängige Reflexe	8610	9227	13297
beobachtete Reflexe	10153	9666	10994
verfeinerte Parameter	631	397	645
R (int)	0,0469	0,0260	0,0521
R1 (2 σ (I))	0,0251	0,0160	0,0229
R1 (alle Daten)	0,0326	0,0175	0,0321
wR2 (alle Daten)	0,0432	0,0353	0,0430
Güte der Anpassung S	0,876	0,963	0,769
Flack Parameter	-0,03 (2)	-0,03 (2)	-0,01 (1)
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,35/-0,35	0,30/-0,34	0,44/-0,58

Tabelle A8: Fortsetzung.

Verbindung	$[\text{Rh}_2((S,S)\text{-Me-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$	$[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$	$[\text{Rh}_2((R,R)\text{-Et-DuPHOS})_2(\mu_2\text{-Br})_2(\text{HBr})_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})] * \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$	$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$	$\text{C}_{44,5}\text{H}_{76,5}\text{Br}_4\text{ClOP}_4\text{Rh}_2$
Molmasse	978,33	1001,62	1312,35
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P4_32_12$
a [Å]	11,291 (1)	14,198 (1)	10,793 (2)
b [Å]	16,605 (1)	16,382 (1)	10,793 (2)
c [Å]	11,446 (1)	20,556 (1)	45,321 (9)
α [°]	90	90	90
β [°]	105,766 (4)	90	90
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2065,3 (2)	4781,1 (3)	5279,5 (15)
d_c [Mg/m ³]	1,573	1,391	1,651
Z	2	4	4
μ [mm ⁻¹]	2,91	0,96	3,86
F(000)	984	2080	2634
Kristallgröße [mm]	0,5 x 0,45 x 0,4	0,5 x 0,4 x 0,35	0,5 x 0,5 x 0,3
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2 Θ) [°]	3,70 – 52,00	2,86 – 54,56	3,88 – 49,10
hkl-Bereich	-13/13, -20/20, -14/14	-17/17, -20/20, -25/26	-12/12, -12/12, -52/52
gemessene Reflexe	29726	74241	32642
unabhängige Reflexe	7982	9272	4214
beobachtete Reflexe	8121	10133	4339
verfeinerte Parameter	397	469	274
R (int)	0,0292	0,0314	0,0679
R1 (2 σ (I))	0,0198	0,0184	0,0283
R1 (alle Daten)	0,0204	0,0213	0,0296
wR2 (alle Daten)	0,0500	0,0381	0,0771
Güte der Anpassung S	1,040	0,908	1,065
Flack Parameter	0,04 (4)	-0,03 (2)	-0,03 (2)
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,47/-0,71	0,31/-0,27	0,59/-1,20

Tabelle A8: Fortsetzung.

Verbindung	[Rh ₃ ((<i>R,R</i>)-DIPAMP) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂]BF ₄ * CH ₂ Cl ₂	[Rh((<i>S,S</i>)-DIPAMP) ₂] [Rh(Cl) ₂ (C ₂ H ₄) ₂] * CH ₂ Cl ₂	[Rh(DPPE) ₂] [Rh(Cl) ₂ (COD)]
Summenformel	C ₈₅ H ₈₆ BCl ₄ F ₄ O ₆ P ₆ Rh ₃	C ₆₁ H ₆₆ Cl ₂ O ₄ P ₄ Rh ₂ Cl ₂	C ₆₀ H ₆₀ Cl ₂ P ₄ Rh ₂
Molmasse	1926,70	1334,64	1181,68
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P1</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>C2c</i>
a [Å]	13,136 (3)	14,767 (3)	23,020 (1)
b [Å]	13,405 (3)	16,200 (3)	13,205 (1)
c [Å]	14,779 (3)	24,676 (5)	17,869 (1)
α [°]	85,58 (3)	90	90
β [°]	68,44 (3)	90	108,518 (3)
γ [°]	68,06 (3)	90	90
V [Å ³]	2239,6 (8)	5902 (2)	5150,7 (3)
d _c [Mg/m ³]	1,429	1,502	1,524
Z	1	4	4
μ [mm ⁻¹]	0,83	0,89	0,909
F(000)	978	2728	2416
Kristallgröße [mm]	0,5 x 0,3 x 0,3	0,5 x 0,4 x 0,4	0,45 x 0,35 x 0,20
Temperatur [K]	200	200	200
Scan-Bereich (2θ) [°]	2,98 – 47,00	3,00 – 52,00	3,60 – 56,00
hkl-Bereich	-14/14, -15/15, -16/16	-18/18, 0/19, 0/30	-30/30, -17/17, -23/23
gemessene Reflexe	12727	11578	44278
unabhängige Reflexe	10558	9928	5003
beobachtete Reflexe	12727	11578	6232
verfeinerte Parameter	998	676	316
R (int)	0,0000	0,0000	0,0321
R1 (2σ(I))	0,0530	0,0220	0,0311
R1 (alle Daten)	0,0611	0,0269	0,0427
wR2 (alle Daten)	0,1332	0,0430	0,0751
Güte der Anpassung S	1,016	0,837	1,049
Flack Parameter	0,00 (4)	-0,03 (2)	-
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	1,15/-0,71	0,60/-0,41	1,10/-1,11

Tabelle A8: Fortsetzung.

Verbindung	[Rh ₂ ((S)-BINAP) ₂ (μ ₂ -Cl) ₂] * 1,6 CH ₂ Cl ₂	[Rh ₃ ((R,R)-BINAP) ₃ (μ ₃ -Cl) ₂]OTf * 2CH ₂ Cl ₂
Summenformel	C _{88,6} H _{65,2} Cl _{3,2} P ₄ Rh ₂	C ₁₃₅ H ₁₀₀ O ₃ F ₃ P ₆ Rh ₃ Cl ₆ S
Molmasse	1572,95	2566,46
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁
a [Å]	13,092 (3)	16,493 (3)
b [Å]	16,830 (4)	23,276 (5)
c [Å]	33,418 (7)	16,775 (3)
α [°]	90	90
β [°]	90	118,10(3)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	7363 (3)	5681 (2)
d _c [Mg/m ³]	1,419	1,500
Z	4	2
μ [mm ⁻¹]	0,70	0,74
F(000)	3205	2608
Kristallgröße [mm]	0,5 x 0,1 x 0,1	0,2 x 0,15 x 0,1
Temperatur [K]	200	200
Scan-Bereich (2θ) [°]	2,44 – 49,46	2,76 – 50,00
hkl-Bereich	-15/15, -19/19, -39/38	-19/19, -27/27, -19/19
gemessene Reflexe	87360	48313
unabhängige Reflexe	4084	9690
beobachtete Reflexe	12430	19994
verfeinerte Parameter	892	1393
R (int)	0,4323	0,0907
R1 (2σ(I))	0,0493	0,0415
R1 (alle Daten)	0,1548	0,1008
wR2 (alle Daten)	0,1439	0,0744
Güte der Anpassung S	0,503	0,540
Flack Parameter	-0,04 (5)	-0,02 (2)
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,76/-0,32	0,79/-0,53

Tabelle A9: Kristallographische Daten, Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung der Röntgenkristallstrukturen von (6) und (7).

Verbindung	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-5-Iodo-2-methoxy-1,2-dihydronaphthalen-1-ol (6)	(7)
Summenformel	C ₁₁ H ₁₁ IO ₂	C ₂₀ H ₁₆ O ₂
Molmasse	302,10	288,33
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P -1
a [Å]	4,562 (1)	10,341 (2)
b [Å]	14,427 (3)	10,984 (2)
c [Å]	17,013 (3)	25,710 (5)
α [°]	90	86,14 (3)
β [°]	90	80,73 (3)
γ [°]	90	81,68 (3)
V [Å ³]	1119,7 (4)	2848,8 (10)
d _c [Mg/m ³]	1,792	1,345
Z	4	8
μ [mm ⁻¹]	2,832	0,086
F(000)	584	1216
Kristallgröße [mm]	0,3 x 0,2 x 0,2	0,5 x 0,5 x 0,3
Temperatur [K]	293	200
Scan-Bereich (2θ) [°]	4,78 – 49,98	3,22 – 51,00
hkl-Bereich	-5/5, -17/17, -20/20	-12/12, -13/13, -0/31
gemessene Reflexe	6633	10532
unabhängige Reflexe	1971	10532
beobachtete Reflexe	1428	3249
verfeinerte Parameter	131	1049
R (int)	0,0528	0,0000
R1 (2σ(I))	0,0340	0,0399
R1 (alle Daten)	0,0515	0,1330
wR2 (alle Daten)	0,0773	0,873
Flack Parameter	-0,02(4)	-
Güte der Anpassung S	0,848	0,448
Restelektronendichte max/min (e/Å ³)	0,73/-0,75	0,16/-0,15

8 Literaturverzeichnis

- [1] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner Studienbücher Chemie, **2007**.
- [2] R. Taube, *Homogene Katalyse*, Akademie-Verlag Berlin, **1988**.
- [3] a) H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239-5244. b) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655-3669.
- [4] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007. (Nobelvortrag)
- [5] W. S. Knowles in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Hrsg.: H.-U. Blaser, E. Schmidt), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. I.1, S. 23-38.
- [6] a) *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), WILEY-VCH, Weinheim, **2007**. b) W. S. Knowles, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1238-1239. c) S. Roseblade, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1402-1411. d) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300-1308. e) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272-3296. f) I. D. Gridnev, T. Imamoto, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 633-644. g) R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022 (Nobelvortrag).
- [7] R. Selke in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Hrsg.: H.-U. Blaser, E. Schmidt), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. I.2, S. 39-53.
- [8] H.-U. Blaser, R. Hanreich, H.-D. Schneider, F. Spindler, B. Steinacher in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Hrsg.: H.-U. Blaser, E. Schmidt), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. I.3, S. 55-70.
- [9] R. Noyori in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **2002**, Kap. 2.9, S. 557-585.
- [10] a) C. Claver, C. Godard, A. Ruiz, O. Pàmies, M. Diéguez in *Modern Carbonylation Methods* (Hrsg.: L. Kollár), WILEY-VCH, Weinheim, **2008**, Kap. 3.2, S. 65-79. b) J. Klosin, C. R. Landis, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1251-1259. c) C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**, Kap. 5, S. 107-144.
- [11] a) W. M. Sherrill, M. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13804-13809. b) A. L. Watkins, B. G. Hashiguchi, C. R. Landis, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4553-4556. c) K. Nozaki, T. Matsuo, F. Shibahara, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *1*, 61-63. d) K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Higashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4413-4423.
- [12] a) Y. Shi in *Modern Oxidation Methods* (Hrsg.: J.-E. Bäckvall), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 3, S. 51-82. b) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 6A, S. 231-280.
- [13] R. A. Sheldon in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **2002**, Kap. 2.4.3, S. 412-427.
- [14] M. G. Clerici, M. Ricci, G. Strukul in *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes* (Hrsg.: G. P. Chiusoli, P. M. Maitlis), RSC Publishing, Cambridge, **2006**, Kap. 2.7, S. 45-52.
- [15] a) U. Sundermeier, C. Döbler, M. Beller in *Modern Oxidation Methods* (Hrsg.: J.-E. Bäckvall), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 1, S. 1-20. b) H. C. Kolb, K. B. Sharpless in *Transition Metals for Organic Synthesis Vol. 2* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 2.5, S. 275-307. c) R. A. Johnson, K. B.

- Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 6D, S. 357-398. d) C. Bolm, J. P. Hildebrand, K. Muñiz in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), WILEY-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 6E, S. 399-428.
- [16] a) M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936-938. b) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- [17] L. Aouni, K. E. Hemberger, S. Jasmin, H. Kabir, J. F. Larrow, I. Le-Fur, P. Morel, T. Schlama in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Hrsg.: H.-U. Blaser, E. Schmidt), WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. II.2, S. 165-199.
- [18] a) S. Akutagawa in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfalz, H. Yamamoto), Springer-Verlag, Berlin, **1999**, Kap. 23, S. 813-830. b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, WILEY, New York, **1994**, Kap. 3, S.95-121.
- [19] K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208-5217.
- [20] a) S. R. Harutyunyan, T. den Hartog, K. Geurts, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2824-2852. b) B. M. Trost, M. R. Machacek, A. Aponick, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 747-760. c) O. Belda, C. Moberg, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 159-167. d) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921-2943.
- [21] A. Padwa, M. A. Brodney, S. M. Lynch, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1716-1724.
- [22] Rhodium: a) T. Nishimura, E. Tsurumaki, T. Kawamoto, X.-X. Guo, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4057-4060. b) W. Braun, W. Müller, B. Calmuschi, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1166-1171. c) K. Fagnou in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Hrsg.: P. A. Evans), WILEY-VCH, Weinheim, **2005**, Kap. 9, S. 173-190. d) M. Lautens, K. Fagnou, *PNAS* **2004**, *101*, 5455-5460. e) P. Leong, M. Lautens, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2194-2196. f) M. Lautens, K. Fagnou, D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14884-14892. g) M. Lautens, K. Fagnou, S. Hiebert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 48-58. h) M. Lautens, K. Fagnou, V. Zunic, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3465-3468. i) M. Lautens, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7170-7171. j) M. Lautens, K. Fagnou, *Tetrahedron* **2001**, 5067-5072. k) M. Lautens, K. Fagnou, M. Taylor, T. Rovis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 259-270. l) M. Lautens, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2319-2321. m) M. Lautens, K. Fagnou, M. Taylor, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1677-1679. n) M. Lautens, K. Fagnou, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5650-5651.
- [23] Palladium: a) S. Cabrera, R. G. Arrayás, J. C. Carretero, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4034-4037. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3944-3947. b) M. Li, X.-X. Yan, W. Hong, X.-Z. Zhu, B.-X. Cao, J. Sun, X.-L. Hou, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2833-2835. c) M. Lautens, J. T. Colucci, S. Hiebert, N. D. Smith, G. Bouchain, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1879-1882. d) M. Lautens, S. Hiebert, J.-L. Renaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6834-6839. e) M. Lautens, S. Hiebert, J.-L. Renaud, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1971-1973.
- [24] Nickel: a) M. Lautens, T. Rovis, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1107-1116. b) M. Lautens, T. Rovis, N. D. Smith, D. Ostrovsky, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1059-1064. c) M. Lautens, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11090-11091. d) M. Lautens, T. Rovis, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5246-5247.
- [25] B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500-1511. b) C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254. A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 624-629.
- [26] a) M. Mayr, C. J. R. Bataille, S. Gosiewska, J. A. Raskatov, J. M. Brown, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1328-1332. b) G. Berthon-Gelloz, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8957-8960. c) F. Glorius, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3444-3446. An-

- gew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3364-3366. d) C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1628-1629. e) R. Shintani, K. Ueyama, I. Yamada, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3425-3427. f) T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508-11509.
- [27] *Catalysis from A to Z* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong), WILEY-VCH Weinheim, **2003**.
- [28] a) H. Ida, M. J. Krische, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *279*, 77-104. b) C.-W. Cho, M. J. Krische in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), WILEY-VCH, Weinheim, **2007**, Kap. 22, S. 713-741. c) H.-Y. Jang, M. J. Krische, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 653-661.
- [29] a) A. Kina, H. Iwamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3904-3905. b) T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052-5058. c) T. Senda, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6852-6856. d) M. Kuriyama, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 921-923. e) T. Hayashi, *Synlett* **2001**, 879-887. f) T. Hayashi, T. Senda, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10716-10717. g) S. Sakuma, M. Sakai, R. Itooka, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5951-5955. h) T. Hayashi, T. Senda, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11591-11592. i) Y. Takaya, T. Senda, H. Kurushima, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4047-4056. j) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. Miyaoura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579-5580. k) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8479-8482.
- [30] H. Brunner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **2002**, Kap. 2.2, S. 195-212.
- [31] a) J. V. Kingston, G. R. Scollary, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3399-3402. b) D. M. Adams, P. J. Chandler, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 588-597. c) J. A. Ibers, R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 495-496. d) J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1957**, 4735-4741.
- [32] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2592-2626. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2556-2588.
- [33] C. Krug, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2004**, *23*, 4594-4607.
- [34] a) DiPPE: S. S. Oster, W. D. Jones, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2959-2965. b) DTBPM: P. Hofmann, C. Meier, W. Hiller, M. Heckel, J. Riede, M. U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 51-70. c) DPEPE: R. C. Schnabel, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1513-1518. d) CHIRAPHOS: A. G. Becalski, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, G.-J. Kang, S. J. Rettig, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5002-5008. e) DPPE: D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 936-945. f) DPPP, DIOP: D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3125-3132.
- [35] K. A. Bunten, D. H. Farrar, A. J. Poë, A. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 3344-3350.
- [36] a) C. R. Landis, R. C. Nelson, W. Jin, A. C. Bowman, *Organometallics* **2006**, *25*, 1377-1391. a) J. C. Lewis, J. Wu, R. G. Bergman, J. A. Ellmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 5737-5746. b) G. Canepa, C. D. Brandt, K. Ilg, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2502-2515. c) B. Richter, A. L. Spek, G. van Koten, B.-J. Deelman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3945-3951. d) K. Wang, M. E. Goldman, T. J. Emge, A. S. Goldman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 55-68. e) P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927-1929. f) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 253-264. g) P. B. Hitchcock, M. J. Maah,

- J. F. Nixon, C. Woodward, *Chem. Comm.* **1987**, 844-845. h) M. D. Curtis, W. M. Butler, J. Greene, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2928-2931.
- [37] a) S. Ini, A. G. Oliver, T. D. Tilley, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, *20*, 3839-3841. b) T. V. Rajan Babu, B. Radetich, K. K. You, T. A. Ayers, A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3429-3434.
- [38] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735-4741.
- [39] a) S. E. Boyd, L. D. Field, T. W. Hambley, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1019-1020. b) F. A. Cotton, S.-J. Kang, S. K. Mandal, *Inorg. Chim. Acta.* **1993**, *206*, 29-39. c) F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. T. Eagle, L. R. Falvello, A. C. Price, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1754-1757.
- [40] a) BDPP: J. M. Buriak, J. C. Klein, D. G. Herrington, J. A. Osborn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 139-150. b) DPPP: K. G. Moloy, J. L. Petersen, *Organometallics* **1995**, *14*, 2931-2936. c) DPPE: G. E. Ball, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, W. J. Henderson, B. R. James, K. S. MacFarlane, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1464-1468.
- [41] a) W. J. Marshall, G. Aullon, S. Alvarez, K. D. Dobbs, V. V. Grushin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3340-3345. b) V. V. Grushin, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3068-3069. c) W. J. Marshall, V. V. Grushin, *Organometallics* **2004**, *23*, 3343-3347.
- [42] a) CYCPHOS: D. P. Riley, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, 85-97. b) DPPE: J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055-8057.
- [43] a) R. W. Barnhart, X. Wang, P. Noheda, S. H. Bergens, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4335-4346. b) S. H. Bergens, P. Noheda, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2121-2128. c) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 946-954.
- [44] BINAP: a) A. Miyashity, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *8*, 1245-1253. b) A. Miyashity, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934. DIPH: c) D. G. Allen, S. B. Wild, D. L. Wood, *Organometallics* **1986**, *5*, 1009-1015. SKEWPHOS: d) K. Mikami, Y. Yusa, M. Hatano, K. Wakabayashi, K. Aikawa, *Chem. Comm.* **2004**, 98-99. BIPHEP: e) K. Mikami, S. Kataoka, Y. Yusa, K. Aikawa, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3699-3701.
- [45] PPh₃: a) A. Rifat, N. J. Patmore, M. F. Mahon, A. S. Weller, *Organometallics* **2002**, *21*, 2856-2865. b) P. Marcazzan, M. B. Ezhova, B. O. Patrick, B. R. James, *C. R. Chimie* **2002**, *5*, 373-378. Phosphonit: c) I. D. Gridnev, C. Fan, P. G. Pringle, *Chem. Comm.* **2007**, 1319-1321.
- [46] Redoxschaltbarer Ligand: E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1725-1728. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *35*, 1624-1627.
- [47] a) Z. Zhou, G. Facey, B. R. James, H. Alper, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2496-2503. b) P. Albano, M. Aresta, M. Manassero, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1069-1072. c) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2339-2343.
- [48] A. Preetz, *Diplomarbeit*, Rostock, **2005**.
- [49] D. Heller, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 814-817. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 777-780.
- [50] a) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450-4455. b) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143-2147. c) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134-2143. d) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089-3091.
- [51] a) B. McCulloch, J. Halpern, M. R. Thompson, C. R. Landis, *Organometallics*, **1990**, *9*, 1392-1395. b) C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746-1754. c) J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401-407. d) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5952-5954. e) A. S. C. Chan, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 838-840.
- [52] a) J. M. Brown in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), WILEY-VCH, Weinheim, **2007**, Kap. 31, S. 1073-1103. b) J. M. Brown, D. Parker, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2722-2730. c) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 344-346. d) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3040-3048. e) J. M. Brown, P. A. Chaloner, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *21*, 1877-1881.
- [53] T. Yamagata, K. Tani, Y. Tatsuno, T. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 466-468.
- [54] A. Preetz, H.-J. Drexler, D. Heller, DE 102005037649 A1 (eingereicht am 05.08.2005)
- [55] a) A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451. b) D. Heller, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries in *Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. Elsevier), WILEY-VCH, Weinheim, **2007**, Kap. 44, S. 1483-1516. c) W. Braun, A. Salzer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, D. Heller, *Dalton Trans.* **2003**, 1606-1613. d) H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 89-102. e) A. Börner, D. Heller, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 223-225. f) D. Heller, *Habilitationsschrift*, E.-M.-Arndt-Universität Greifswald, **1998**. g) W. Baumann, S. Mansel, D. Heller, S. Borns, *Mag. Res. Chem.* **1997**, *35*, 701-706. h) D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 85-89. i) D. Heller, K. Kortus, R. Selke, *Liebigs Ann.* **1995**, 575-581.
- [56] U. Nagel, T. Krink, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1099-1101. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *37*, 1052-1054.
- [57] C. J. Cobley, I. C. Lennon, R. McCague, J. A. Ramsden, A. Zanotti-Gerosa, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 7481-7483.
- [58] H.-J. Drexler, A. Preetz, T. Schmidt, D. Heller, in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), WILEY-VCH, **2007**, Kap. 10, S. 257-293.
- [59] D. Heller, H.-J. Drexler, J. You, W. Baumann, K. Drauz, H.-P. Krimmer, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5196-5202.
- [60] D. G. Blackmond, T. Rosner, T. Neugebauer, M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2333-2335. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2196-2199.
- [61] a) S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685-4693. b) J. van den Broeke, E. de Wolf, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 625-635.
- [62] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [63] a) V. Gutmann, *CHEMTECH* **1977**, 255-263. b) V. Gutmann, *Elektrochim. Acta* **1976**, *21*, 661-670.
- [64] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. Steudel, R. Keiter, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Verlag Walter de Gruyter, **2003**.
- [65] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics* **2008**, *27*, 2918-2921.
- [66] a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 481. b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1968**, 1445-1446.
- [67] N. V. Dubrovina, I. A. Shuklov, M.-N. Birkholz, D. Michalik, R. Paciello, A. Börner, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2183-2187.

- [68] Y. Hsiao, N. R. Rivera, T. Rosner, S. W. Krska, E. Njolito, F. Wang, Y. Sun, J. D. Armstrong, E. J. J. Grabowski, R. D. Tillyer, F. Spindler, C. Malan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9918-9919.
- [69] J. Bayardon, J. Holz, B. Schöffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6075-6078. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5971-5974.
- [70] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397-2407.
- [71] K. Toriumi, T. Ito, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Acta Cryst. B* **1982**, *38*, 807-812.
- [72] H.-J. Drexler, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, A. Arrieta, A. Preetz, D. Heller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2139-2150, Report 68.
- [73] a) W. Zhang, Y. Chi, X. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1278-1290. b) D. Rivillo, H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7385-7388. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247-7250. c) P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895-904. d) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2769. e) P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1519-1529.
- [74] a) C. R. Landis, R. C. Nelson, W. Jin, A. C. Bowman, *Organometallics* **2006**, *25*, 1377-1391. b) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- [75] a) W. Braun, B. Calmuschi, J. Haberland, W. Hummel, A. Liese, T. Nickel, O. Stelzer, A. Salzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2235-2243. b) A. Togni, C. Breutel, M. C. Zanetti, T. Gerfin, V. Gramlich, F. Spindler, G. Rihs, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 213-224.
- [76] T. Schmidt, *Dissertation*, Universität Rostok, **2008**.
- [77] C. J. Cobley, I. C. Lennon, R. McCague, J. A. Ramsden, A. Zanotti-Gerosa, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7481-7483.
- [78] C. Fischer, D. Heller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [79] A. Preetz, W. Baumann, C. Fischer, H.-J. Drexler, T. Schmidt, R. Thede, D. Heller, **2008**, eingereicht.
- [80] G. L. Moxham, H. E. Randell-Sly, S. K. Brayshaw, R. L. Woodward, A. S. Weller, M. C. Willis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7780-7784. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7618-7622.
- [81] A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, W. Baumann, C. Kohrt, D. Heller, in Vorbereitung.
- [82] B. R. Stults, R. M. Friedman, K. Koenig, W. S. Knowles, R. B. Gregor, F. W. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3235-3237.
- [83] T. Schmidt, W. Baumann, H.-J. Drexler, A. Arrieta, D. Heller, *Organometallics* **2005**, *24*, 3842-3848.
- [84] a) W. Baumann in *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: A. Börner), WILEY-VCH, Weinheim, **2008**, Kap. XIII.1, S. 1407-1432. b) W. Baumann, *Habilitationsschrift*, Universität Rostock, **2007**. c) J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 721-736.
- [85] M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1801-1836.
- [86] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429-6433.
- [87] I. Ojima, T. Kugore, K. Achiwa, *Chem. Lett.* **1978**, 567-568.
- [88] J. M. Brown, D. Parker, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2722-2730.
- [89] Y. Chi, W. Tang, X. Zhang in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*, (Hrsg.: P. A. Evans), WILEY-VCH, Weinheim, **2005**, Kap. 1, S. 1-31.
- [90] Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1203-1207. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1100-1103.

- [91] W. Tang, W. Wang, Y. Chi, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3633-3635. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3509-3511.
- [92] K. Fagnou, M. Lautens *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 26-49. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26-47.
- [93] A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, C. Fischer, J. Sun, A. Spannenberg, O. Zimmer, W. Hell, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1979-1982.
- [94] a) M. Ebihara, M. Iiba, S. Higashi, N. Tsuzuki, T. Kawamura, T. Morioka, S. Ozawa, T. Yamabe, H. Masuda, *Polyhedron* **2003**, *22*, 3413-2422. b) H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2000**, *19*, 3631-3639. c) A. V. de Miguel, K. Isobe, P. M. Bailey, N. J. Meanwell, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1982**, *1*, 1604-1607.
- [95] a) B. Rybtchinski, R. Cohen, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11041-11050. b) A. Vigalok, O. Uzan, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539-12544. c) E. K. Barefield, G. W. Parshall, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 964-967.
- [96] W. Leitner, J. M. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 152-159.
- [97] Z. Dai, D. Heller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [98] T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, W. Baumann, C. Jäger, D. Pfeifer, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4469-4471.
- [99] a) http://www.presseportal.de/pm/25388/1125231/gruenenthal_gmbh b) T. M. Tzschentke, J. De Vry, R. Terlinden, H.-H. Hennies, C. Lange, W. Strassburger, M. Haurand, J. Kolb, J. Schneider, H. Buschmann, M. Finkam, U. Jahnel, E. Friderichs, *Drugs of the Future* **2006**, *31*, 1053-1061. c) W. Hell, M. Kegel, H. Buschmann, F. Spindler, D. Heller, H.-J. Drexler, (Grünenthal); WO2007051576A1 (veröffentlicht: 10.05.2007). d) W. Hell, M. Kegel, B. Akteries, H. Buschmann, J. Holenz, H. Löbermann, D. Heller, H.-J. Drexler, S. Gladow (Grünenthal/Fluka) WO2004108658 A1 (veröffentlicht: 16.12.2004).
- [100] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, *12*, S1-S83.
- [101] a) A. T. Axtell, J. Klosin, K. A. Abboud, *Organometallics* **2006**, *25*, 5003-5009. b) R. W. Bowen, E. M. Coyanis, M. Layh, R. Meijboom, C. B. Poole, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m101-m102. c) R. Dorta, L. Shimon, D. Milstein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 751-758. d) C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Pizzabiocca, A. Drozdov, S. I. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *688*, 216-226. e) J. van den Broeke, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 2114-2117. f) R. Fornika, C. Six, H. Gorls, M. Kessler, C. Krüger, W. Leitner, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 642-648. g) F. A. Cotton, S.-J. Kang, *Inorg. Chim. Acta.* **1993**, *209*, 23-27. h) Dziwok, J. Lachmann, D. L. Wilkinson, G. Müller, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 423-431. i) T. B. Marder, I. D. Williams, *Chem. Comm.* **1987**, 1478-1480. j) C. G. Young, S. J. Rettig, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 51-56. k) R. R. Burch, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5359-5360. l) M. C. Hall, B. T. Kilbourn, K. A. Taylor, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2539-2544.
- [102] a) J. G. Donkervoort, M. Bühl, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 27-33. b) M. A. Garcia, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1067-1070.
- [103] J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, W. G. J. de Lange, *Magn. Res. Chem.* **1991**, *29*, S118-S124.
- [104] D. K. Rayabarapu, C.-H. Cheng, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 971-983.
- [105] a) M. Lautens, J. Mancuso, H. Grover, *Synthesis* **2004**, *12*, 2006-2014. b) K. Fagnou, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 169-196. c) M. Lautens, C. Dockendorff, K. Fagnou, A. Malicki, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1311-1314.

- [106] A. Kamal, N. L. Gayatri, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3359-3362.
- [107] U. Casellato, B. Corain, R. Graziani, B. Longato, G. Pilloni, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1193-1198.
- [108] CF₃SO₃⁻ als Anion: M. D. Jones, F. A. Almeida-Paz, J. E. Davies, B. F. G. Johnson, *Acta Cryst.* **2003**, E59, m111-m113.
- [109] D. Heller, A. Preetz, H.-J. Drexler, A. Torrens, H. Buschmann, EP 07380349.6, eingereicht am 12.12.2007.
- [110] T. Nishimura, T. Kawamoto, K. Sasaki, E. Tsurumaki, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1492-1493.
- [111] a) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279-282. b) R. J. Guiguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945-4958.
- [112] a) C. O. Kappe, A. Stadler, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**. b) C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6408-6443. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250-6284. c) M. Larhed, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 717-727.
- [113] a) H.-L. Qin, J. T. Lowe, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 38-39. b) R. I. Kureshy, S. Singh, N. Khan, S. H. R. Abdi, S. Agrawal, V. J. Mayani, R. V. Jasra, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5277-5279. c) B. M. L. Dioos, P. A. Jacobs, *J. Catal.* **2005**, 235, 428-430.
- [114] a) H. W. Lee, L. N. Lee, A. S. C. Chan, F. Y. Kwong, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3403-3406. b) C. G. Frost, S. D. Penrose, K. Lambshead, R. R. Raithby, J. E. Warren, R. Gleave, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2119-2122.
- [115] D. Heller, A. Preetz, H.-J. Drexler, A. Torrens, M. García Lopez, EP 07380350.4, eingereicht am 12.12.2007.
- [116] a) I. S. Kim, M.-Y. Ngai, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, online. b) I. S. Kim, M.-Y. Ngai, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6340-6341. c) F. Shibahara, J. F. Bower, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6338-6339. d) J. F. Bower, R. L. Patman, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2008**, 10, 1033-1035. e) M.-Y. Ngai, E. Scucas, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2705-2708. f) J. F. Bower, E. Scucas, R. L. Patman, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15134-15135.
- [117] a) C.-K. Jung, S. A. Garner, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2006**, 8, 519-522. b) P. K. Koech, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2004**, 6, 691-694. c) G. A. Marriner, S. A. Garner, H.-Y. Jang, M. J. Krische *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1380-1382. d) R. R. Huddleston, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1143-1146. e) H.-Y. Jang, R. R. Huddleston, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15156-15157.
- [118] H.-Y. Jang, R. R. Huddleston, M. J. Krische, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4208-4211. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4074-4077.
- [119] a) J.-R. Kong, C.-W. Cho, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11269-11276. b) H.-Y. Jang, R. R. Huddleston, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4664-4668. c) R. R. Huddleston, H.-Y. Jang, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11488-11489.
- [120] a) H.-Y. Jang, F. W. Hughes, H. Gong, J. Zhang, J. S. Brodbelt, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6174-6175. b) H.-Y. Jang, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7875-7880.
- [121] J. U. Rhee, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10674-10675.
- [122] J. R. Kong, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16040-16041.
- [123] Y.-T. Hong, A. Barchuk, M. J. Krische, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7039-7042. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6885-6889.

-
- [124] H.-J. Drexler, W. Baumann, T. Schmidt, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, C. Fischer, H. Buschmann, D. Heller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1208-1212. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *44*, 1184-1188.
- [125] a) A. Salzer in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Hrsg.: W. A. Herrmann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, Kap. 2, S. 8-28. b) S. Herzog, J. Dehnert, K. Lühder in *Technique Of Inorganic Chemistry, Vol. VII* (Hrsg.: H. B. Jonassen, A. Weissberger), John Wiley & Sons, New York, **1968**, Kap. 5, S. 119-149.
- [126] a) R. Benn, A. Ruffńska, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 895-902. b) A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **1983**, *55*, 301-315.
- [127] G. M. Sheldrick, SHELXS-97. „Program for the Solution of Crystal Structures”, Universität Göttingen, **1997**.
- [128] G. M. Sheldrick, SHELXL-97. „Program for the Refinement of Crystal Structures”, Universität Göttingen, **1997**.
- [129] B. M. Trost, M. T. Rudd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11516-11517.

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, 28.11.2008

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name Angelika Preetz
Geburtsdatum 5. Dezember 1980
Geburtsort Stendal

Ausbildung

10/2005-11/2008 Promotion am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) zum Thema „Rhodium-Präkatalysatoren in der asymmetrischen Katalyse“

05/2007-07/2007 Forschungsaufenthalt bei Fa. Esteve, Barcelona, Spanien zum Thema: „Asymmetrische Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen mittels Mikrowellenstrahlung“

10/1999-08/2005 Chemiestudium an der Universität Rostock mit Abschluss Diplom; Diplomarbeit: „Untersuchungen an Präkatalysatoren für die Rhodium-komplekxkatalysierte asymmetrische Hydrierung“

09/2002-06/2003 Auslandssemester an der International University of Turku, Finnland, im Rahmen des ERASMUS-Sokrates-Programms

08/1993-07/1999 Abitur am Johann-Amos-Comenius-Gymnasium Stendal

Arbeitserfahrung

10/2007-01/2008 Seminarleiter (Chemie für Mediziner)

10/2003-09/2004 Studentische Hilfskraft in der Abteilung Physikalische Chemie, Universität Rostock („Untersuchungen an einem Viskosimeter“)

10/2001-07/2002 Studentische Hilfskraft in der Abteilung Physikalische Chemie, Universität Rostock (Betreuung von Studenten im Grundpraktikum Physikalische Chemie)

Auszeichnungen

Stipendium Graduiertenkolleg 1213 („Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“) am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Preise *OMCOS Poster prize in Organometallic Chemistry* (OMCOS 14, Nara, Japan, 02.-06.08.2007)
Poster prize at OMCOS 14 Presented by “ICOMC 2008” Rennes (OMCOS 14, Nara, Japan, 02.-06.08.2007)

Rostock, 14.04.2009