

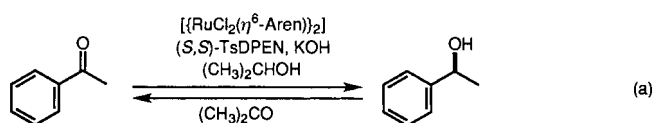
**Stichworte:** Kanalstrukturen • Koordinationspolymere • Kupferverbindungen • Selbstorganisation

- [1] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989; b) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 24, 283.
- [2] a) P. J. Fagan, M. D. Ward, *Scientific American* 1992, 267, 28; b) M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1719.
- [3] a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 1990, 29, 120; b) C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 397; c) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311.
- [4] a) K. Yünlü, N. Höck, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 1985, 97, 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 879; b) U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Sollman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harries, *Organometallics* 1992, 11, 1718.
- [5] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5932; b) *ibid.* 1990, 112, 1546; c) J. S. Moore, S. Lee, *Chem. Ind.* 1994, 556.
- [6] a) C. M. Bell, S. W. Keller, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Mater. Chem. Phys.* 1993, 35, 225; b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1895; c) F. A. Mautner, R. Cortes, L. Lezema, T. Rojo, *ibid.* 1996, 108, 96 bzw. 1996, 35, 78.
- [7] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 445.
- [8] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 762.
- [9] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10401; b) *ibid.* 1996, 118, 295; c) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhan, J. S. Moore, *Nature* 1994, 371, 591; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Mitchail, R. Robson, *ibid.* 1994, 369, 727; e) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1088.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988, S. 1530.
- [11] a) L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1325; b) T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1607.
- [12] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein), *ACS Symp. Series*, 1993, S. 258.
- [13] Gelbe Einkristalle von  $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4 \cdot n$  Solvens wurden mit Epoxidharz in einer Glaskapillare fixiert; Datensammlung bei Raumtemperatur mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer; Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe  $Cmc2_1$  mit  $a = 20.417(1)$ ,  $b = 16.598(1)$ ,  $c = 15.912(1)$  Å,  $V = 5392.3(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.717$  g cm<sup>-3</sup> und  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.683$  mm<sup>-1</sup>. Vollständige Datensammlung ergab 5838 unabhängige Reflexe, die für die Absorptionskorrektur mit simulierten  $\Psi$ -Scans verwendet wurden; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Programm SHELXS (G. M. Sheldrick, SHELXS-90, Universität Göttingen, 1991); Verfeinerung mit der Voller-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen  $F^2$  mit SHELXL (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1994). Die Raumgruppe wurde ursprünglich aus statistischen Gründen zu  $Cmc2_1$  bestimmt und die Struktur entsprechend gelöst. Mit dem Programm MISSYM (Y. LePage, *J. Appl. Cryst.* 1988, 21, 983) wurden keine weiteren Symmetrieelemente festgestellt. Alle Gerüstatome wurden vor Berücksichtigung der  $\text{BF}_4^-$ -Ionen lokalisiert und verfeinert. Allen Nichtwasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Parameter zugeordnet. Es konnten keine definierten Moleküle in den Restelektrendichte-Peaks identifiziert werden. Nach dem gewählten Modell wurden den sechs größten Peaks ( $1.0\text{--}1.2$  e Å<sup>-3</sup>) die Kohlenstoffatome zugeordnet; nach isotroper Verfeinerung betrug ihre Lagenbesetzung etwa 0.25, was qualitativ mit den NMR-Ergebnissen in Einklang ist.  $R_1$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] = 0.0849 für 341 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405495 angefordert werden.
- [14] D. T. Griffen, *Silicate Crystal Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1992, S. 37.
- [15] a) H. Schulz, W. Hoffmann, G. M. Muchow, *Z. Krist.* 1971, 134, 1; b) H. Schulz, V. Tscherry, *Acta Cryst. B* 1972, 28, 2174.
- [16] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* 1979, 19, 90;  $\text{HBF}_4$  (40 Gew.-%) wurde statt  $\text{HPF}_6$  verwendet.

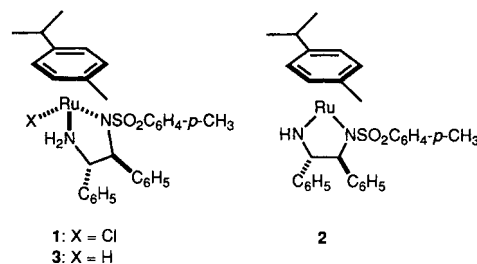
## Katalysatorvorstufe, Katalysator und Zwischenstufe des Ru<sup>II</sup>-katalysierten, asymmetrischen Wasserstofftransfers zwischen Alkoholen und Ketonen\*\*

Karl-Josef Haack, Shohei Hashiguchi, Akio Fujii, Takao Ikariya und Ryoji Noyori\*

Maßgeschneiderte chirale Ru<sup>II</sup>-Aren-Komplexe katalysieren die asymmetrische Transferhydrierung von Ketonen oder Iminen mit stabilen organischen Wasserstoffdonoren wie 2-Propanol<sup>[1, 2]</sup> oder Ameisensäure.<sup>[3]</sup> Hierbei lassen sich Reaktivität und Enantioselektivität hervorragend durch Derivate bestimmter 1,2-Diamine oder  $\beta$ -Aminoalkohole modifizieren. Läßt man beispielsweise eine 0.1 M Lösung von Acetophenon in 2-Propanol, die  $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Aren})\}_2]$ , (1*S*,2*S*)-*N*-*p*-Toluolsulfonyl-1,2-diphenylethylendiamin ((1*S*,2*S*)-TsDPEN) und KOH enthält (Keton:Ru:Diamin:KOH im Verhältnis 200:1:1:2), bei 28 °C für 10 h stehen, so erhält man (*S*)-1-Phenylethanol in bis zu 97% ee und einer Ausbeute von 98% [Gl. (a)].<sup>[1a]</sup> Wir zeigen



nun die Molekülstrukturen einer vorgebildeten Katalysatorvorstufe 1, des eigentlichen Katalysators 2 und einer reaktiven Zwischenstufe 3 für diese asymmetrische Transferhydrierung mit



2-Propanol. Die Rolle von Zusätzen von KOH und damit einhergehend die der NH-Einheit im TsDPEN-Auxiliar wurde ebenfalls aufgeklärt.

Wir präsentieren den äußerst seltenen Fall eines Katalysatorsystems für asymmetrische Synthesen, in dem sowohl der eigentliche Katalysator als auch die reaktive Zwischenstufe in reiner Form isoliert wurden.<sup>[4]</sup> Dieser Erfolg kann auf die Reversibilität der Reaktionen und deren ähnliche Energieprofile zurückgeführt werden.

\* Prof. Dr. R. Noyori,<sup>[+]</sup> Dr. K.-J. Haack, Dr. S. Hashiguchi, Dr. A. Fujii, Dr. T. Ikariya  
ERATO Molecular Catalysis Project  
Research Development Corporation of Japan  
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-03 (Japan)  
Telefax: Int. + 565/48-49 09

[+] Ständige Adresse:  
Department of Chemistry, Nagoya University  
Chikusa, Nagoya 464-01 (Japan)  
Telefax: Int. + 52/783-41 77

\*\* Die Autoren danken Professor Masashi Yamakawa von der Kinjo Gakuin University, Dr. Philip Jessop und Herrn Kazuhiko Matsumura für wertvolle Diskussionsbeiträge. Unser Dank gilt ebenso Mieko Kunieda von der Research Development Corporation of Japan für ihre Hilfe bei den Analysen.

Zuerst wurde die Katalysatorvorstufe **1** in Form orangefarbener Kristalle in über 90 % Ausbeute durch Reaktion von  $\{[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-}\text{Cymol})]\}_2$ , (*S,S*)-TsDPEN und KOH (Ru:Diamin:KOH = 1:1:1 bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oder effektiver Triethylamin (Ru:Diamin: $\text{NEt}_3$  = 1:1:2 bei 80 °C in 2-Propanol) hergestellt. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)

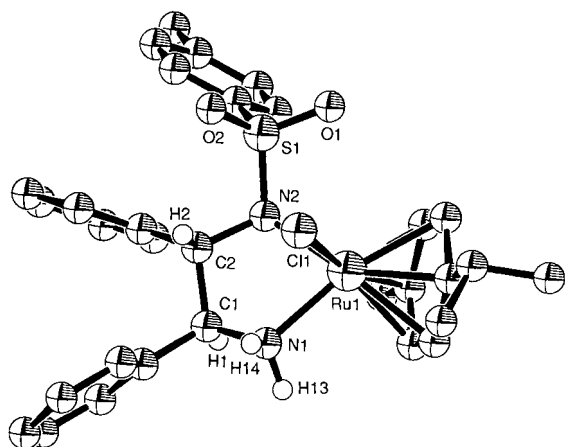


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer den Protonen des Aminliganden und denen der Kohlenstoffatome im Chelatgerüst sowie ein Molekül Kristallwasser wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl 2.435(4), Ru-N1 2.117(9), Ru-N2 2.144(8), Ru-Cl...HN 2.57; N1-Ru-N2 79.4(3), Ru-N1-C1 112.8(7), Ru-N2-C2 111.6(6).

belegt für diesen 18-Elektronen-Ru<sup>II</sup>-Komplex eine verzerrt-oktaedrische Koordinationssphäre mit einer  $\eta^6$ -Aren-, einer Amin- und einer Sulfonamideinheit sowie einem Chloridion als Liganden.<sup>[5]</sup> Die Chiralität des (*S,S*)-TsDPEN-Liganden, der mit dem Metall einen fünfgliedrigen Ring mit  $\delta$ -Konfiguration bildet, bestimmt die (*R*)-Konfiguration des Ru-Zentrums.<sup>[6]</sup> Bemerkenswert ist der sehr kurze Cl...HN-Abstand von 2.57 Å (erwarteter van-der-Waals-Abstand 3.0 Å), der einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zugeschrieben wird.<sup>[7]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt, daß in  $\text{CDCl}_3$  gelöstes **1** als ein einziges Diastereomer vorliegt.

Der Ru-Komplex **1** katalysiert zwar die asymmetrische Transferhydrierung von Acetophenon in KOH-haltigem 2-Propanol, ist aber lediglich eine Katalysatorvorstufe. Wie der schnelle H/D-Austausch in  $\text{CH}_3\text{OD}$  bestätigt, hat der Komplex acide  $\text{NH}_2$ -Protonen. Bei Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent KOH in einem Zweiphasensystem aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Wasser bei Raumtemperatur wird vermutlich nach einem  $\text{D}_{\text{C}_6}$ -Mechanismus<sup>[8]</sup> leicht HCl eliminiert und der eigentliche Katalysator **2** in Form tiefvioletter Kristalle in 87 % Ausbeute erhalten. Dieser Komplex reagiert mit Triethylammoniumchlorid wieder zurück zu **1**. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) zeigt **2** als einen monomeren, neutralen Ru<sup>II</sup>-Komplex mit formal 16 Elektronen und quadratisch-planarer Geometrie,<sup>[5, 9]</sup> in dem das Zentralion mit zwei anionischen Stickstoffatomen und einer  $\eta^6$ -*p*-Cymoleinheit koordiniert ist, die als zweifacher Drei-Elektronen-Donor fungiert (Neutralformalismus). Bei Vernachlässigung der Substituenten an den Stickstoffatomen und am Arenliganden ist das Grundgerüst spiegelsymmetrisch, wobei die Arenebene senkrecht zu der Ebene steht, die von den Atomen N1-Ru-N2 aufgespannt wird. Sowohl N1 als auch N2 sind planar umgeben. Die N1-Ru-Bindung ist mit 1.897 Å kürzer als die N-Ru-Bindung eines Ru<sup>II</sup>-Anilids (2.01–2.16 Å),<sup>[10]</sup> aber länger als der Abstand in einem Ru<sup>II</sup>-Imid-Komplex (1.75 Å), für den eine N-Ru-Dreifachbindung angenommen werden kann.<sup>[11]</sup> Dies deutet

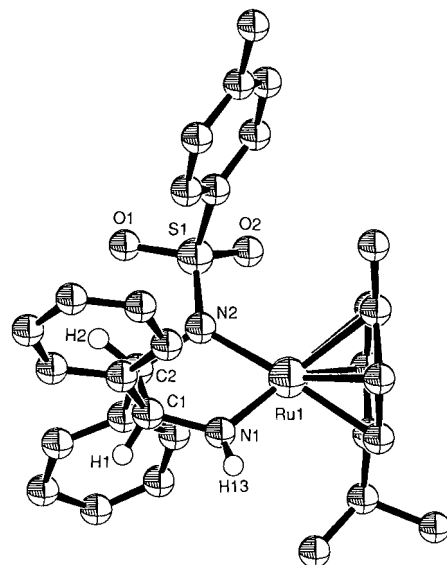


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer dem Proton des Amidliganden und denen der Kohlenstoffatome im Chelatgerüst wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-N1 1.897(6), Ru-N2 2.065(6), N1-H13 0.88(6); N1-Ru-N2 78.9(2), Ru-N1-C1 121.2(5), Ru-N2-C2 114.9(4).

auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter der N1-Ru-Einfachbindung in **2** hin.<sup>[12]</sup> Die N2-Ru-Bindung ist mit 2.065 Å kürzer als die entsprechende Bindung in Komplex **1** (2.144 Å), aber wegen des elektronegativen Tosylsubstituenten bedeutend länger als die N1-Ru-Bindung in **2**.

Wegen der einzigartigen Natur der Ru-N1-Bindung zeigt Komplex **2** eine besonders hohe Aktivität zur Dehydrierung von Methanol, Ethanol und 2-Propanol. So reagierte der violette Komplex **2** mit 2-Propanol bei Raumtemperatur auch in Abwesenheit jeglicher Base unter schneller Abspaltung von Aceton zum gelben Ru-Hydrid-Komplex **3**, der im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -5.47$  in  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$  aufweist. Die kinetisch kontrollierte Reaktion verlief hoch stereoselektiv zum (*R*)-konfigurierten, oktaedrischen Ru<sup>II</sup>-Komplex,<sup>[6]</sup> wobei der Anteil des unterschüssigen Diastereomers laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weniger als 1 % betrug. Das bevorzugt gebildete Stereoisomer **3** wurde als Hydrat durch Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol in 70 % Ausbeute in Form gelber Nadeln isoliert. Beim Mischen des violetten Komplexes **2** mit *tert*-Butylalkohol änderten sich dessen Farbe und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht. Aus **2** und molekularem Wasserstoff wurde in Toluol bei Raumtemperatur ebenfalls der Ru-Komplex **3** erhalten, wozu jedoch 80 atm erforderlich waren.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß dieser Ru-Hydrid-Komplex außer in der Orientierung des Tosylsubstituenten ähnlich wie der Chlorid-Komplex **1** gebaut ist (Abb. 3).<sup>[5]</sup> Der verzerrt-oktaedrische Komplex enthält einen  $\delta$ -konfigurierten, fünfgliedrigen Chelatring (N1-Ru, 2.110 Å; N2-Ru, 2.139 Å), einen  $\eta^6$ -Arenliganden und einen Hydridliganden (Ru-H, 1.40 Å). Der kurze Abstand zwischen dem Ru-gebundenen H0 und dem N1-gebundenen H14 von 2.29 Å (van-der-Waals-Abstand 2.4 Å) weist auf eine mögliche Wasserstoffbrücke hin.<sup>[13]</sup> Ein Wassermolekül ist über eine Wasserstoffbrücke an H14 des Atoms N1 gebunden, während das zweite Molekül Kristallwasser fehlgeordnet im Kristall vorliegt. Die Umsetzung von **3** mit Aceton in zehnfachem Überschuß führt sofort zum 16-Elektronen-Komplex **2** und 2-Propanol.

Tatsächlich katalysiert der violette Komplex **2** die asymmetrische Reduktion von Acetophenon in 2-Propanol *ohne* KOH zu

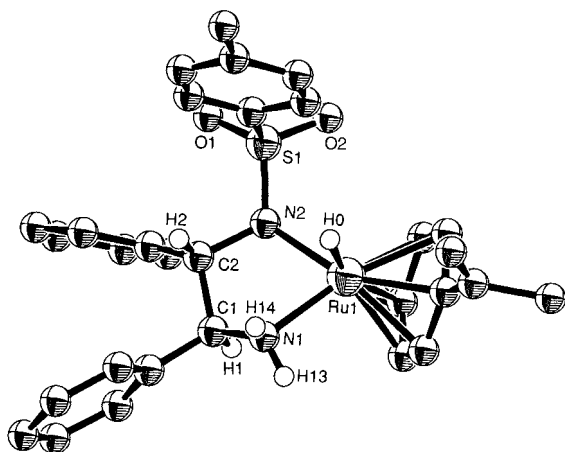
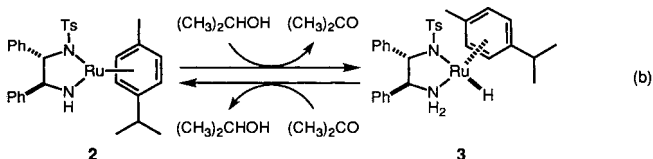


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer dem Hydridliganden am Ruthenium, den zwei Protonen des Aminliganden und denen der Kohlenstoffatome im Chelatgerüst sowie zwei Moleküle Kristallwasser wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-H0 1.40(1), Ru-N1 2.110(1), Ru-N2 2.139(9), N1-H13 0.90(1), N1-H14 0.7(1), RuH0...H14N1 2.29, N1-Ru-N2 78.3(4), Ru-N1-C1 108.7(7), Ru-N2-C2 113.0(7).

(*S*)-1-Phenylethanol mit bis zu 95% *ee*. Der gelbe Hydridkomplex **3** verhält sich unter den Katalysebedingungen analog. Sowohl die Katalyseaktivität als auch Stereoselektivität sind identisch mit denen der *in situ* gebildeten Komplexe.<sup>[1a]</sup> Unter den Bedingungen von Gleichung (a) dient KOH also nur zur Erzeugung des Katalysators **2** über die Vorstufe **1**. Die Isolierung von **3** bestätigte, daß die Ru-katalysierte Transferhydrierung über ein Metallhydrid und nicht über ein Metallalkoxid verläuft, wie für die Reaktion nach Meerwein-Ponndorf-Verley angenommen wird.<sup>[14]</sup> Die Enantioselektivität der Reduktion von Acetophenon ist unabhängig von dem sterischen Anspruch oder der Chiralität der Wasserstoffdonoren. Methanol, Ethanol, 2-Propanol, sowie *rac*-, (*R*)- oder (*S*)-2-Butanol gaben (*S*)-1-Phenylethanol mit der gleichen Enantiomerenreinheit von 95 ± 0.5% *ee*. Dies weist auf **3** als gemeinsames Intermediat hin. Bei der durch **2** katalysierten Reduktion von Acetophenon mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH (0.996 D an C2) wurde wie erwartet (*S*)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CD(OH)CH<sub>3</sub> (0.936 D an C1) mit 95% *ee* gebildet. Experimente mit Mischungen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CDOH ergaben ein *k<sub>H</sub>*/*k<sub>D</sub>*-Verhältnis von 1.5 ± 0.1 (laut <sup>1</sup>H-NMR- und GC-MS-Analyse). Wegen der mikroskopischen Reversibilität dehydriert der auf (*S,S*)-TsDPEN beruhende Komplex **2** (*S*)-1-Phenylethanol in Aceton schneller als das (*R*)-Enantiomer und ermöglicht eine effiziente kinetische Racematspaltung.<sup>[2]</sup> Bemerkenswert ist, daß die Bildung von **3** aus **2** unabhängig von der Struktur der wasserstoffliefernden, chiralen oder achiralen Alkohole gleichbleibend diastereoselektiv verläuft.



Eine erste kinetische Studie zeigt, daß die isolierten Komplexe **2** und **3** die Katalysatoren bzw. Zwischenstufen bei der Transferhydrierung nach Gleichung (b) sind. Testreaktionen bei 23 °C von (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH (0.37 bis 1.9 M) in Gegenwart von **2** (0.45 × 10<sup>-2</sup> bis 4.0 × 10<sup>-2</sup> M) zeigen, wie anhand des

Verschwindens des Methylsignals von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verfolgt wurde, daß die Reduktion des Acetons erster Ordnung bezüglich [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH] und **2** verlief. Die Umkehrung der Deuterierung ermöglichte die Messung in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration. Die durch **3** (oder **2**) katalysierte Reduktion von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO mit (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH war bei hoher Konzentration (>0.4 M) nullter Ordnung bezüglich [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO] (kinetische Sättigung), woraus folgt, daß -d[2-Propanol]/dt = *k*[**2**][2-Propanol] mit *k* = 2.5 × 10<sup>-3</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> ist, bei geringer Acetonkonzentration (0.19 bis 0.39 M) hingegen erster Ordnung bezüglich [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO]. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion von **2** mit 2-Propanol der Turnover-bestimmende Schritt des Wasserstofftransfers im stationären Zustand ist [Gl. (b)] und daß die Rückreaktion von **3** mit Aceton leichter erfolgt.

Der Ru-katalysierte Wasserstofftransfer zwischen Alkoholen und Ketonen verläuft reversibel über die difunktionellen Metall/Ligand-Katalysatoren **2** und **3** und möglicherweise über einen sechsgliedrigen, cyclischen Übergangszustand. Diese 16- bzw. 18-Elektronen-Ru-Komplexe wandeln sich unter Einwirkung eines Alkohols oder Ketons entweder direkt oder über ein kurzlebiges Intermediat ineinander um. Es sind keine weiteren geschwindigkeitsbestimmenden Komplexe beteiligt.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit Standard-Schlenk-Apparaturen unter Argon durchgeführt.

**1:** Eine Mischung aus [(RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol))<sub>2</sub>][15] (1.53 g, 2.5 mmol), (*S,S*)-TsDPEN<sup>[16]</sup> (1.83 g, 5.0 mol) und Triethylamin (1.4 mL, 10 mmol) in 2-Propanol wurde eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Die orange Lösung wurde konzentriert und der so erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit wenig Wasser gewaschen und im schwachen Vakuum getrocknet. Ausbeute an Komplex **1**: 2.99 g (94%). Umkristallisieren aus 99proz. Methanol ergab orange Kristalle, die sich oberhalb 100 °C zersetzen. IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3272, 3219, 3142 (H-N), 3063, 3030 (H-C<sub>aromat.</sub>), 2963, 2874 (H-C<sub>aliph.</sub>); FD-MS: *m/z* (%) 636 (1) [*M*<sup>+</sup>], 600 (30) [*M*<sup>+</sup> - HCl], 308 (15), 260 (40), 134 (15), 106 (100); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.32, 1.34 (je d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7 Hz, 3H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.19 (s, 3H; CH<sub>3</sub> in *p*-Cymol), 2.28 (s, 3H; CH<sub>3</sub> in *p*-Ts), 3.07 (m, 1H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.26 (m, 1H; NHH), 3.54 (m, 1H; HCNH<sub>2</sub>), 3.66 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 11 Hz, 1H; HCN-*p*-Ts), 5.68, 5.70, 5.72, 5.86 (je d, 1H; CH<sub>aromat.</sub> in *p*-Cymol), 6.61 (m, 1H; NHH), 6.29–7.02 (14H; *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>NCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>). Elementaranalyse ber. für C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>RuS: C 58.53, H 5.54, N 4.40, Cl 5.57, Ru 15.89, gef.: C 58.37, H 5.44, N 4.36, Cl 5.75, Ru 15.83.

**2:** Eine Mischung aus [(RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol))<sub>2</sub>][15] (306.2 mg, 0.5 mmol), (*S,S*)-TsDPEN<sup>[16]</sup> (366.4 mg, 1.0 mmol) und KOH (400 mg, 7.1 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7 mL) wurde fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zugabe von Wasser (7 mL) zu der Reaktionsmischung führt zu einer Farbveränderung von orange nach tiefviolett. Die violette organische Phase wurde mit Wasser (7 mL) gewaschen, über CaH<sub>2</sub> getrocknet und zur Trockene eingedampft. Man erhielt 522 mg (87%) tiefviolett. Derselbe Komplex wurde durch Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent KOH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur erhalten. Zersetzung > 80 °C. IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3289 (H-N), 3070, 3017 (H-C<sub>aromat.</sub>), 2968, 2920, 2859 (H-C<sub>aliph.</sub>); FD-MS: *m/z* (%) 600 (10) [*M*<sup>+</sup>], 305 (5), 260 (25), 134 (20), 106 (100); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.20, 1.25 (je d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7 Hz, 3H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.05 (s, 3H; CH<sub>3</sub> in *p*-Cymol), 2.22 (s, 3H; CH<sub>3</sub> in Ts), 2.53 (m, 1H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.08 (d, 1H, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.4 Hz, HCNH), 4.89 (s, 1H; HCN-*p*-Ts), 5.11, 5.27, 5.28, 5.39 (je d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6 Hz, 1H; CH<sub>aromat.</sub> in *p*-Cymol), 6.64 (br d, 1H; NH), 6.87, 7.67 (je d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8 Hz, 2H; CH<sub>aromat.</sub> in *p*-Ts), 7.2–7.7 (m, 10H; *p*-TsNCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH). Elementaranalyse ber. für C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>RuS: C 62.09, H 5.71, N 4.67, Ru 16.85, gef.: C 62.06, H 5.77, N 4.66, Ru 16.47.

**3:** Der violette Komplex **2** (600 mg, 1.0 mmol) wurde in 2-Propanol (10 mL) gelöst und die rote Lösung 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Vakuum ergab eine bräunlich-gelbe Substanz, aus der nach Waschen mit kaltem Pentan und Umkristallisieren aus Methanol orange Nadeln erhalten wurden. Ausbeute: 420 mg (70%). Unter Vakuum bei Raumtemperatur verfärbte sich die Nadeln braun. Dieselbe Verbindung **3** wurde beim Rühren einer Lösung von **2** (600 mg, 1.0 mmol) in Toluol unter 80 atm Wasserstoff für 18 h in einem Autoklaven bei Raumtemperatur erhalten. Zersetzung > 60 °C. IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3335, 3317, 3228, 3153 (H-N), 3060, 3025 (H-C<sub>aromat.</sub>), 2960, 2917, 2867 (H-C<sub>aliph.</sub>), 1911 (breit, H-Ru); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 25 °C, TMS):  $\delta$  = -5.47 (s, 1H; RuH), 1.53, 1.59 (je d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6 Hz, 3H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.29 (s, 3H; CH<sub>3</sub> in *p*-Cymol), 2.45 (s, 3H; CH<sub>3</sub> in Ts), 2.79 (m, 1H; NHH), 2.93 (m, 1H; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.02 (m, 1H; HCNH<sub>2</sub>), 3.80

(d,  $^3J(\text{H,H}) = 8 \text{ Hz}$ , 1 H;  $\text{HCN-}p\text{-Ts}$ ), 5.15, 5.19, 5.43, 5.58 (je d,  $^3J(\text{H,H}) = 6 \text{ Hz}$ , 1 H;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$  in  $p\text{-Cymol}$ ), 5.29 (m, 1 H;  $\text{NHH}$ ), 6.49, 7.59 (je d,  $^3J(\text{H,H}) = 8 \text{ Hz}$ , 2 H;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$  in  $\text{Ts}$ ), 6.9–7.3 (m, 10 H;  $p\text{-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ ). Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ : C 61.88, H 6.02, N 4.66, Ru 16.80, gef.: C 61.79, H 5.94, N 4.70, Ru 16.56

Kinetische Studien: Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2-Propanol zu einer Mischung aus Aceton und 2 bei 23°C gestartet. Das Gesamtvolumen betrug 0.7 mL. Bei Verwendung einer kleinen Menge Aceton war zum Lösen von 2 zweiminütiges Behandeln mit Ultraschall nötig. Die Reaktion wurde in Fünf-Minuten-Abständen durch Bestimmung der Integrale der Methylprotonensignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt [ $\delta = 1.06$  (2-Propanol) und 2.04 (Aceton)].

Die Reaktion von  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und 2-Propanol (0.37–1.9 M) mit 2 ( $2.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde über einen Zeitraum von 60 Minuten verfolgt, wobei der Umsatz von 2-Propanol zwischen 11 und 20% lag. Die Auftragung von  $\lg$  (Anfangsgeschwindigkeit) vs.  $\lg$  [2-Propanol] $_0$  zeigt einen linearen Zusammenhang mit  $n = 1.2$  (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen als 1 angesehen). Folglich ist  $-d[2\text{-Propanol}]/dt = k_{1\text{beob}}[2\text{-Propanol}]$  mit  $k_{1\text{beob}} = 5.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 23°C. Die Reaktion von  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und 2-Propanol (1.87 M) mit 2 ( $0.45 \times 10^{-2}$  bis  $4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde über einen Zeitraum von 60 Minuten bei einem Umsatz von 2-Propanol zwischen 6.7 und 28% verfolgt. Die Auftragung von  $\lg$  (Anfangsgeschwindigkeit) vs.  $\lg$  [2] $_0$  gab  $n = 0.8$  (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen  $n = 1$ ). Folglich ist  $-d[2\text{-Propanol}]/dt = k_{2\text{beob}}[2]$  mit  $k_{2\text{beob}} = 4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 23°C.

Die Reaktion von Aceton (0.19–0.39 M) mit 2 ( $1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) in  $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$  wurde über einen Zeitraum von fünf Minuten bei einem Umsatz von 2-Propanol von bis zu 40% verfolgt. Die Auftragung von  $\lg$  (Anfangsgeschwindigkeit) vs.  $\lg$  [Aceton] $_0$  gab  $n = 1.0$ . Folglich ist  $-d[\text{Aceton}]/dt = k_{3\text{beob}}[\text{Aceton}]$  mit  $k_{3\text{beob}} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 23°C. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde Null bei Acetonkonzentrationen  $> 0.4 \text{ M}$  und  $-d[\text{Aceton}]/dt = k_{4\text{beob}}$  mit  $k_{4\text{beob}} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ .

Eingegangen am 8. Juli 1996 [Z 9306]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen • Chiralität • Homogene Katalyse • Hydridokomplexe • Ruthenium

- [1] a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563; b) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233–234; c) J.-X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, *15*, 1087–1089; d) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, im Druck.
- [2] S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 3.
- [3] a) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521–2522; b) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *ibid.* **1996**, *118*, 4916–4917.
- [4] J. Halpern in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, Kap. 2.
- [5] a) Kristalldaten für  $1 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ ,  $M_r = 654.23$ , orange Kristalle ( $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 14.743(5)$ ,  $b = 24.525(9)$ ,  $c = 8.649(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 3127(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.86 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 263 \text{ K}$ . Von 3165 unabhängigen Reflexen wurden 2278 mit  $I > 3.00 \sigma(I)$  ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) zur Strukturlösung verwendet. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, fixiert und in die Berechnung der Strukturfaktoren miteinbezogen.  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.060$ ,  $w = (\sigma^2(F) + 0.0025 F^2)^{-1}$ . Kristalldaten für 2:  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ ,  $M_r = 599.75$ , tiefviolette Kristalle ( $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 13.899(5)$ ,  $b = 19.084(4)$ ,  $c = 10.672(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2830(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.58 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 243 \text{ K}$ . Von 3651 unabhängigen Reflexen wurden 2310 mit  $I > 3.00 \sigma(I)$  ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ) zur Strukturlösung verwendet. Das Wasserstoffatom an N1 konnte lokalisiert und isotrop verfeinert werden, die Positionen der übrigen Wasserstoffatome wurden berechnet, fixiert und in die Berechnung der Strukturfaktoren miteinbezogen.  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.033$ ,  $w = (\sigma^2(F) + 0.0025 F^2)^{-1}$ . Kristalldaten für  $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{RuS}$ ,  $M_r = 637.77$ , gelbe Kristalle ( $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 15.075(2)$ ,  $b = 18.821(2)$ ,  $c = 11.717(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 3324.1(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.68 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 243 \text{ K}$ . Von 4282 unabhängigen Reflexen wurden 2162 mit  $I > 3.00 \sigma(I)$  ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ) zur Strukturlösung verwendet. Die Wasserstoffatome an N1 und Ru konnten lokalisiert und isotrop verfeinert werden, die Positionen der übrigen Wasserstoffatome wurden berechnet, fixiert und in die Berechnung der Strukturfaktoren miteinbezogen.  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.067$ ,  $w = (\sigma^2(F) + 0.0025 F^2)^{-1}$ . Rigaku-AFC7R-Diffraktometer (Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$ ). Die Strukturen wurden mit den Programmen Patty und DIRDIF94 [5b] gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-149“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033, E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk). b) P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M.

Smits, C. Smykalla, *The DIRDIF Program System, Technical Report of the Crystallographic Laboratory*, University of Nijmegen, Niederlande, **1994**.

- [6] Zur Benennung der absoluten Konfiguration: a) C. Lecomte, Y. Dusauroy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67–76; b) K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598–6599.
- [7] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2803–2812; b) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 1–40; c) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 467–473.
- [8] M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **1983**, *2*, 1–94.
- [9] T. J. Johnson, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2725–2726.
- [10] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1875–1887; M. J. Burn, M. G. Fickes, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1995**, *14*, 137–150; A. Anillo, C. Barrio, S. Garcia-Granda, R. Obeso-Rosete, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1125–1130.
- [11] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2961–2964; A. K. Burrell, A. J. Steedman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2109–2110.
- [12] K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25–41.
- [13] E. S. Shubina, N. V. Belkova, A. N. Krylov, E. V. Vorontsov, L. M. Epstein, D. G. Gusev, M. Niedermann, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1105–1112.
- [14] V. J. Sciner, Jr., D. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 394–398.
- [15] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74–78.
- [16] T. Oda, R. Irie, T. Katsuki, H. Okawa, *Synlett* **1992**, 641–643.

## Kinetische Racematspaltung sekundärer Alkohole durch Ruthenium(II)-katalysierte Transferhydrierung\*\*

Shohei Hashiguchi, Akio Fujii, Karl-Josef Haack, Kazuhiko Matsumura, Takao Ikariya und Ryoji Noyori\*

Vor kurzem wurden hochreaktive, chirale Metallkomplexe entdeckt, mit denen beachtliche Fortschritte in der katalytischen asymmetrischen Transferhydrierung erzielt werden konnten.<sup>[1–7]</sup> Insbesondere leisten  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe mit chiralen Diaminderivaten als Liganden unter Verwendung von 2-Propanol als Wasserstoffquelle die enantioselektive Reduktion prochiraler Ketone unter milden Bedingungen.<sup>[1, 3, 4]</sup> Weil diese asymmetrische Reaktion reversibel ist, hängt deren Effizienz sehr von den Redoxeigenschaften der gebildeten Alkohole<sup>[8]</sup> und darüber hinaus von der Fähigkeit des chiralen Katalysators bei der chiralen Erkennung ab. Deshalb kann für Alkohole mit einem hohen Reduktionspotential, wie 2,3-Benzo-2-cyclohexanol- oder 1-Phenylethanol-Derivate mit einer Elektronendonatorgruppe, eine hohe Enantioselektivität nicht erreicht werden.<sup>[11]</sup> Gerade dieser große Schwachpunkt der ansonsten attraktiven asymmetrischen Katalyse bietet aber eine Möglichkeit zur kinetischen Racematspaltung dieser sekundären Alkohole. Jedoch kann dies nur gelingen, wenn Katalysator und Reak-

[\*] Prof. Dr. R. Noyori,<sup>[+]</sup> Dr. S. Hashiguchi, Dr. A. Fujii, Dr. K.-J. Haack, K. Matsumura, Dr. T. Ikariya  
ERATO Molecular Catalysis Project  
Research Development Corporation of Japan  
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-03 (Japan)  
Telefax: Int. +565/48-4909

[+] Ständige Adresse:  
Department of Chemistry, Nagoya University  
Chikusa, Nagoya 464-01 (Japan)  
Telefax: Int. +52/783-4177

[\*\*] Die Autoren danken Professor Masashi Yamakawa von der Kinjo Gakuin University und Professor Shin-ichi Inoue vom Aichi Institute of Technology für zahlreiche Diskussionen sowie Miekio Kunieda vom JRDC für ihre Hilfe bei den Analysen.