

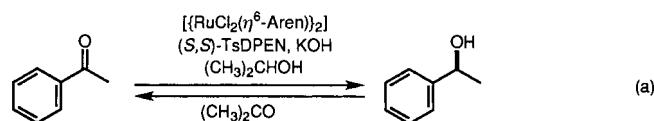
Stichworte: Kanalstrukturen · Koordinationspolymere · Kupferverbindungen · Selbstorganisation

- [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 *Supermolecular 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: orthorhomatisch, Raumgruppe Cmc_2_1 mit $a = 20.417(1)$, $b = 16.598(1)$, $c = 15.912(1)$ Å, $V = 5392.3(6)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.717$ g cm $^{-3}$ und $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 1.683$ mm $^{-1}$. Vollständige Datensammlung ergab 5838 unabhängige Reflexe, die für die Absorptionskorrektur mit simulierten Ψ -Scans verwendet wurden; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Programm SHELXS (G. M. Sheldrick, SHELXS-90, Universität Göttingen, 1991); Verfeinerung mit der Volle-Matrix-kleine-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 mit SHELXL (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1994). Die Raumgruppe wurde ursprünglich aus statistischen Gründen zu Cmc_2_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 BF_4^- -Ionen lokalisiert und verfeinert. Allen Nichtwasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Parameter zugeordnet. Es konnten keine definierten Moleküle in den Restelektronendichte-Peaks identifiziert werden. Nach dem gewählten Modell wurden den sechs größten Peaks ($1.0 - 1.2$ e Å $^{-3}$) die Kohlenstoffatome zugeordnet; nach isotoper Verfeinerung betrug ihre Lagenaussetzung 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-Leopoldshafen, 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; HBF_4 (40 Gew.-%) wurde statt HPF_6 verwendet.

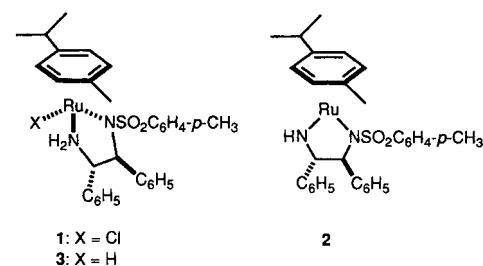
Katalysatorvorstufe, Katalysator und Zwischenstufe des Ru^{II} -katalysierten, asymmetrischen Wasserstofftransfers zwischen Alkoholen und Ketonen**

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

Maßgeschneiderte chirale Ru^{II} -Aren-Komplexe katalysieren die asymmetrische Transferhydrierung von Ketonen oder Iminen mit stabilen organischen Wasserstoffdonoren wie 2-Propanol^[1, 2] oder Ameisensäure.^[3] Hierbei lassen sich Reaktivität und Enantioselektivität hervorragend durch Derivate bestimmter 1,2-Diamine oder β -Aminoalkohole modifizieren. Läßt man beispielsweise eine 0.1 M Lösung von Acetophenon in 2-Propanol, die $[(\text{RuCl}_2(\text{Aren})_2)_2, (S,S)\text{-TsDPEN}, \text{KOH}, (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ 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)].^[1a] 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.^[4] Dieser Erfolg kann auf die Reversibilität der Reaktionen und deren ähnliche Energieprofile zurückgeführt werden.

[*] Prof. Dr. R. Noyori,^[1+] 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. +565/48-4909

[+] 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, 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 $\{[\text{RuCl}_2(\eta^6-p\text{-Cymol})_2], (S,S)\text{-TsDPEN}$ und KOH (Ru:Diamin:KOH = 1:1:1 bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2) oder effektiver Triethylamin (Ru:Diamin:N Et_3 = 1:1:2 bei 80 °C in 2-Propanol) hergestellt. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)

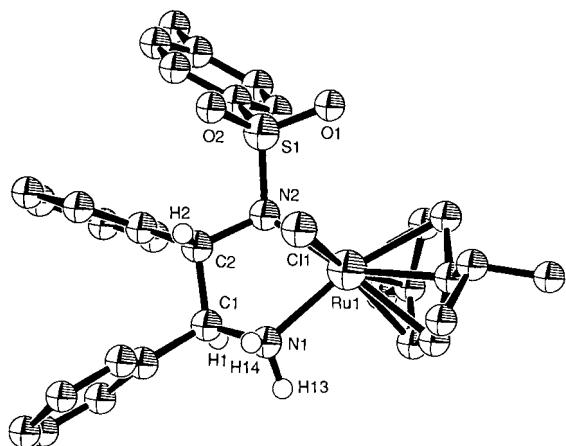


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer den Protonen des Aminliganden und denen der Kohlenstoffatome im Chelatgerüst sowie ein Molekül Kristallwasser wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-Cl 2.435(4), Ru-N1 2.117(9), Ru-N2 2.144(8), $\text{RuCl} \cdots \text{HN}$ 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^{II}-Komplex eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsphäre mit einer η^6 -Aren-, einer Amin- und einer Sulfonamideinheit sowie einem Chloridion als Liganden.^[5] Die Chiralität des (S,S)-TsDPEN-Liganden, der mit dem Metall einen fünfgliedrigen Ring mit δ -Konfiguration bildet, bestimmt die (*R*)-Konfiguration des Ru-Zentrums.^[6] Bemerkenswert ist der sehr kurze Cl \cdots HN-Abstand von 2.57 Å (erwarteter van-der-Waals-Abstand 3.0 Å), der einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zugeschrieben wird.^[7] Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt, daß in 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 CH_3OD bestätigt, hat der Komplex acide NH₂-Protonen. Bei Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent KOH in einem Zweiphasensystem aus CH_2Cl_2 und Wasser bei Raumtemperatur wird vermutlich nach einem D_{cb} -Mechanismus^[8] 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^{II}-Komplex mit formal 16 Elektronen und quadratisch-planarer Geometrie,^[5, 9] in dem das Zentralion mit zwei anionischen Stickstoffatomen und einer η^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^{II}-Anilids (2.01–2.16 Å),^[10] aber länger als der Abstand in einem Ru^{II}-Imid-Komplex (1.75 Å), für den eine N-Ru-Dreifachbindung angenommen werden kann.^[11] Dies deutet

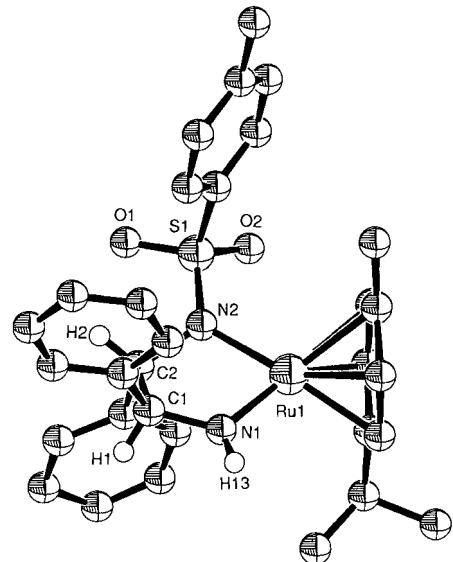


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer dem Proton des Amidliganden und denen der Kohlenstoffatome im Chelatgerüst wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-N1 1.897(6), Ru-N2 2.065(6), N1-H13 0.88(6); N1-Ru-N2 78.9(2), Ru-N1-C1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

auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter der N1-Ru-Einfachbindung in **2** hin.^[12] 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 ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -5.47$ in [D₈]Toluol aufweist. Die kinetisch kontrollierte Reaktion verlief hoch stereoselektiv zum (*R*)-konfigurierten, oktaedrischen Ru^{II}-Komplex,^[6] wobei der Anteil des unterschüssigen Diastereomers laut ¹H-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 ¹H-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).^[5] Der verzerrt-oktaedrische Komplex enthält einen δ -konfigurierten, fünfgliedrigen Chelatring (N1-Ru, 2.110 Å; N2-Ru, 2.139 Å), einen η^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.^[13] Ein Wassermoleköl ist über eine Wasserstoffbrücke an H14 des Atoms N1 gebunden, während das zweite Moleköl 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

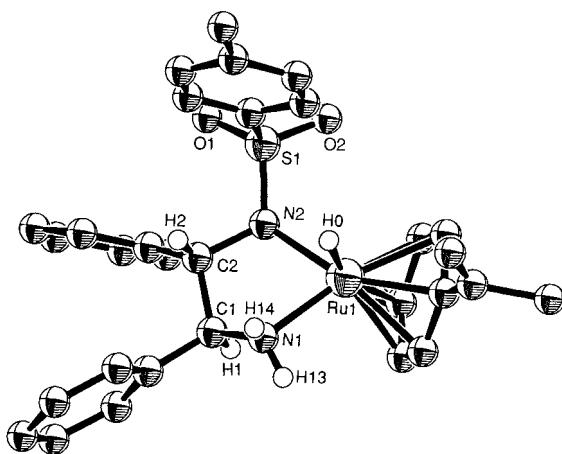
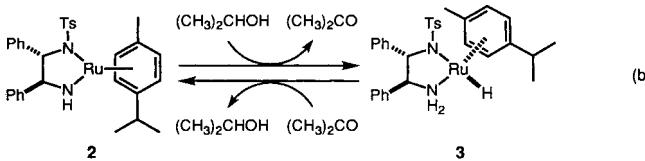


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer dem Hydridliganden am Ruthenium, den zwei Protonen des Aminliganden und denen der Kohlenstoffatome im Chelatgerüst sowie zwei Moleküle Kristallwasser wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 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. So wohl die Katalyseaktivität als auch Stereoselektivität sind identisch mit denen der in situ gebildeten Komplexe.^[14] 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.^[14] 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 (CH₃)₂CDOH (0.996 D an C2) wurde wie erwartet (*S*)-C₆H₅CD(OH)CH₃ (0.936 D an C1) mit 95% ee gebildet. Experimente mit Mischungen von (CH₃)₂CHOH und (CH₃)₂CDOH ergaben ein k_H/k_D -Verhältnis von 1.5 ± 0.1 (laut ¹H-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.^[2] Besonderswert 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 (CD₃)₂CO mit (CH₃)₂CHOH (0.37 bis 1.9 M) in Gegenwart von **2** (0.45 × 10⁻² bis 4.0 × 10⁻² M) zeigen, wie anhand des

Verschwindens des Methyldimethylketons (CH₃)₂CHOH im ¹H-NMR-Spektrum verfolgt wurde, daß die Reduktion des Acetons erster Ordnung bezüglich [(CH₃)₂CHOH] und [**2**] verlief. Die Umkehrung der Deuterierung ermöglichte die Messung in Abhängigkeit von der Acetonkonzentration. Die durch **3** (oder **2**) katalysierte Reduktion von (CH₃)₂CO mit (CD₃)₂CHOH war bei hoher Konzentration (> 0.4 M) nullter Ordnung bezüglich [(CH₃)₂CO] (kinetische Sättigung), woraus folgt, daß $-d[2\text{-Propanol}]/dt = k[2][2\text{-Propanol}]$ mit $k = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ist, bei geringer Acetonkonzentration (0.19 bis 0.39 M) hingegen erster Ordnung bezüglich [(CH₃)₂CO]. 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 [{RuCl₂(η⁶-*p*-Cymol)}]₂^[15] (1.53 g, 2.5 mmol), (*S,S*)-TsDPEN^[16] (1.83 g, 5.0 mol) und Triethylamin (1.4 mL, 10 mmol) in 2-Propanol wurde eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Die orangefarbene 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%). Umkristallisiert aus 99prozentigem Methanol ergab orange Kristalle, die sich oberhalb 100 °C zersetzen. IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3272, 3219, 3142 (H-N), 3063, 3030 (H-C_{aromat.}), 2963, 2874 (H-C_{aliphatic}); FD-MS: *m/z* (%) 636 (1) [M]⁺, 600 (30) [M⁺-HCl], 308 (15), 260 (40), 134 (15), 106 (100); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.32, 1.34 (je d, ³J(H,H) = 7 Hz, 3H; CH(CH₃)₂), 2.19 (s, 3H; CH₃ in *p*-Cymol), 2.28 (s, 3H; CH₃ in *p*-Ts), 3.07 (m, 1H; CH(CH₃)₂), 3.26 (m, 1H; NH_H), 3.54 (m, 1H; HCNH₂), 3.66 (d, ³J(H,H) = 11 Hz, 1H; HCN-*p*-Ts), 5.68, 5.70, 5.72, 5.86 (je d, 1H; CH_{aromat.} in *p*-Cymol), 6.61 (m, 1H; NH_H), 6.29–7.02 (14H; *p*-CH₃-*cis*-H₄-SO₂NCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂). Elementaranalyse ber. für C₃₁H₃₅ClN₂O₂RuS: 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 [{RuCl₂(η⁶-*p*-Cymol)}]₂^[15] (306.2 mg, 0.5 mmol), (*S,S*)-TsDPEN^[16] (366.4 mg, 1.0 mmol) und KOH (400 mg, 7.1 mmol) in CH₂Cl₂ (7 mL) wurde fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zugabe von Wasser (7 mL) zu der Reaktionsmischung führt zu einer Farbveränderung von orange nach tiefvioletten. Die violette organische Phase wurde mit Wasser (7 mL) gewaschen, über CaH₂ getrocknet und zur Trockene eingedampft. Man erhielt 522 mg (87%) tiefviolettes 2. Derselbe Komplex wurde durch Umsetzung von 1 mit einem Äquivalent KOH in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erhalten. Zersetzung > 80 °C. IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3289 (H-N), 3070, 3017 (H-C_{aromat.}), 2968, 2920, 2859 (H-C_{aliphatic}); FD-MS: *m/z* (%) 600 (10) [M]⁺, 305 (5), 260 (25), 134 (20), 106 (100); ¹H-NMR ([D₆]Toluol, 25 °C, TMS): δ = 1.20, 1.25 (je d, ³J(H,H) = 7 Hz, 3H; CH(CH₃)₂), 2.05 (s, 3H; CH₃ in *p*-Cymol), 2.22 (s, 3H; CH₃ in Ts), 2.53 (m, 1H; CH(CH₃)₂), 4.08 (d, 1H; J(H,H) = 4.4 Hz, HCNH₂), 4.89 (s, 1H; HCN-*p*-Ts), 5.11, 5.27, 5.28, 5.39 (je d, ³J(H,H) = 6 Hz, 1H; CH_{aromat.} in *p*-Cymol), 6.64 (br d, 1H; NH), 6.87, 7.67 (je d, ³J(H,H) = 8 Hz, 2H; CH_{aromat.} in *p*-Ts), 7.2–7.7 (m, 10H; *p*-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂). Elementaranalyse ber. für C₃₁H₃₄N₂O₂RuS: 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, die aus nach Waschen mit kaltem Pentan und Umkristallisieren aus Methanol orange Nadeln erhalten wurden. Ausbeute: 420 mg (70%). Unter Vakuum bei Raumtemperatur verfärbten sich die Nadeln braun. Dieselbe Verbindung 3 wurde beim Röhren einer Lösung von 2 (600 mg, 1.0 mmol) in Toluol unter 80 atm Wasserstoff für 18 h in einem Autoklav bei Raumtemperatur erhalten. Zersetzung > 60 °C. IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3335, 3317, 3228, 3153 (H-N), 3060, 3025 (H-C_{aromat.}), 2960, 2917, 2867 (H-C_{aliphatic}), 1911 (breit, H-Ru); ¹H-NMR ([D₆]Toluol, 25 °C, TMS): δ = -5.47 (s, 1H; RuH), 1.53, 1.59 (je d, ³J(H,H) = 6 Hz, 3H; CH(CH₃)₂), 2.29 (s, 3H; CH₃ in *p*-Cymol), 2.45 (s, 3H; CH₃ in Ts), 2.79 (m, 1H; NH_H), 2.93 (m, 1H; CH(CH₃)₂), 4.02 (m, 1H, HCNH₂), 3.80

(d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 1H; HCN-*p*-Ts), 5.15, 5.19, 5.43, 5.58 (je d, $^3J(H,H) = 6$ Hz, 1H; $\text{CH}_{\text{aromat}}$ in *p*-Cymol), 5.29 (m, 1H; NHH), 6.49, 7.59 (je d, $^3J(H,H) = 8$ Hz, 2H; $\text{CH}_{\text{aromat}}$ in Ts), 6.9–7.3 (m, 10H; *p*-TsNCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)NH₂). Elementaranalyse ber. für C₃₁H₃₆N₂O₂RuS: 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** zweimittiges Behandeln mit Ultraschall nötig. Die Reaktion wurde in Fünf-Minuten-Abständen durch Bestimmung der Integrale der Methylprotonensignale im ¹H-NMR-Spektrum verfolgt [$\delta = 1.06$ (2-Propanol) und 2.04 (Aceton)].

Die Reaktion von (CD₃)₂CO und 2-Propanol (0.37–1.9 M) mit **2** (2.3×10^{-2} 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 $k_{1\text{beob}} = 5.4 \times 10^{-5}$ s⁻¹ bei 23°C. Die Reaktion von (CD₃)₂CO und 2-Propanol (1.87 M) mit **2** (0.45×10^{-2} bis 4.0×10^{-2} 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 $k_{2\text{beob}} = 4.7 \times 10^{-3}$ s⁻¹ bei 23°C.

Die Reaktion von Aceton (0.19–0.39 M) mit **2** (1.3×10^{-2} M) in (CD₃)₂CHOH 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 $k_{3\text{beob}} = 1.4 \times 10^{-3}$ s⁻¹ bei 23°C. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde Null bei Acetonkonzentrationen > 0.4 M und $-d[\text{Aceton}]/dt = k_{4\text{beob}}$ mit $k_{4\text{beob}} = 7.8 \times 10^{-4}$ 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** · H₂O: C₃₁H₃₃CIN₂O₃RuS, $M_r = 654.23$, orange Kristalle ($0.1 \times 0.1 \times 0.2$ mm), orthorhomatisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19), $a = 14.743(5)$, $b = 24.525(9)$, $c = 8.649(9)$ Å, $V = 3127(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.39$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.86$ m⁻¹, $T = 263$ 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**: C₃₁H₃₄N₂O₂RuS, $M_r = 599.75$, tiefviolette Kristalle ($0.1 \times 0.1 \times 0.1$ mm), orthorhomatisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19), $a = 13.899(5)$, $b = 19.084(4)$, $c = 10.672(3)$ Å, $V = 2830(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.41$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.58$ cm⁻¹, $T = 243$ 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** · 2H₂O: C₃₁H₄₀N₂O₂RuS, $M_r = 637.77$, gelbe Kristalle ($0.1 \times 0.1 \times 0.1$ mm), orthorhomatisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 19), $a = 15.075(2)$, $b = 18.821(2)$, $c = 11.717(2)$ Å, $V = 3324.1(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.28$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.68$ cm⁻¹, $T = 243$ 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, MoK α). 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@chemcrys.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. Dusausoy, 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. García-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.^[1–7] Insbesondere leisten Ru^{II}-Komplexe mit chiralen Diaminderivaten als Liganden unter Verwendung von 2-Propanol als Wasserstoffquelle die enantioselektive Reduktion prochiraler Ketone unter milden Bedingungen.^[1, 3, 4] Weil diese asymmetrische Reaktion reversibel ist, hängt deren Effizienz sehr von den Redoxeigenschaften der gebildeten Alkohole^[8] 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-Benz-2-cyclenol- oder 1-Phenylethanol-Derivate mit einer Elektronendonatorgruppe, eine hohe Enantioselektivität nicht erreicht werden.^[1] 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,^[+] 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 Mieko Kunieda vom JRDC für ihre Hilfe bei den Analysen.