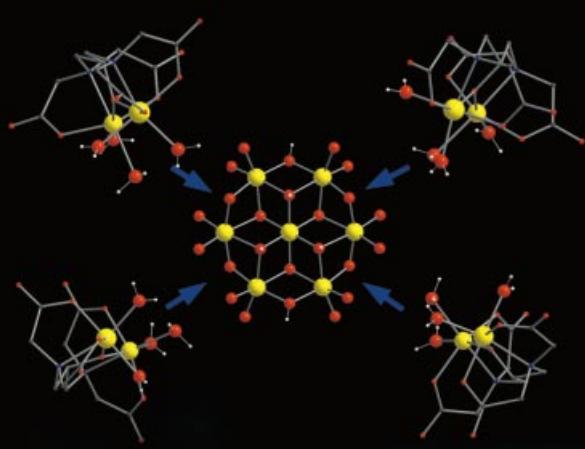
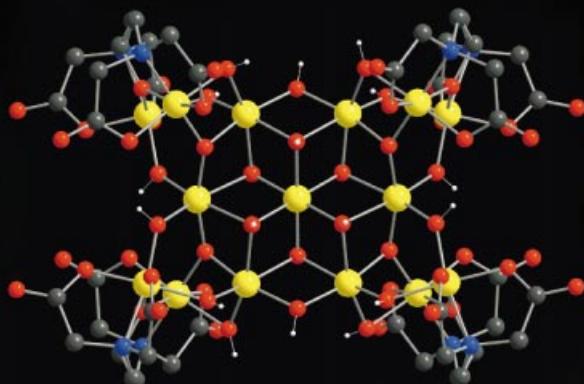


$[\text{Al}_{15}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{14}(\text{hppta})_4]^{3-}$

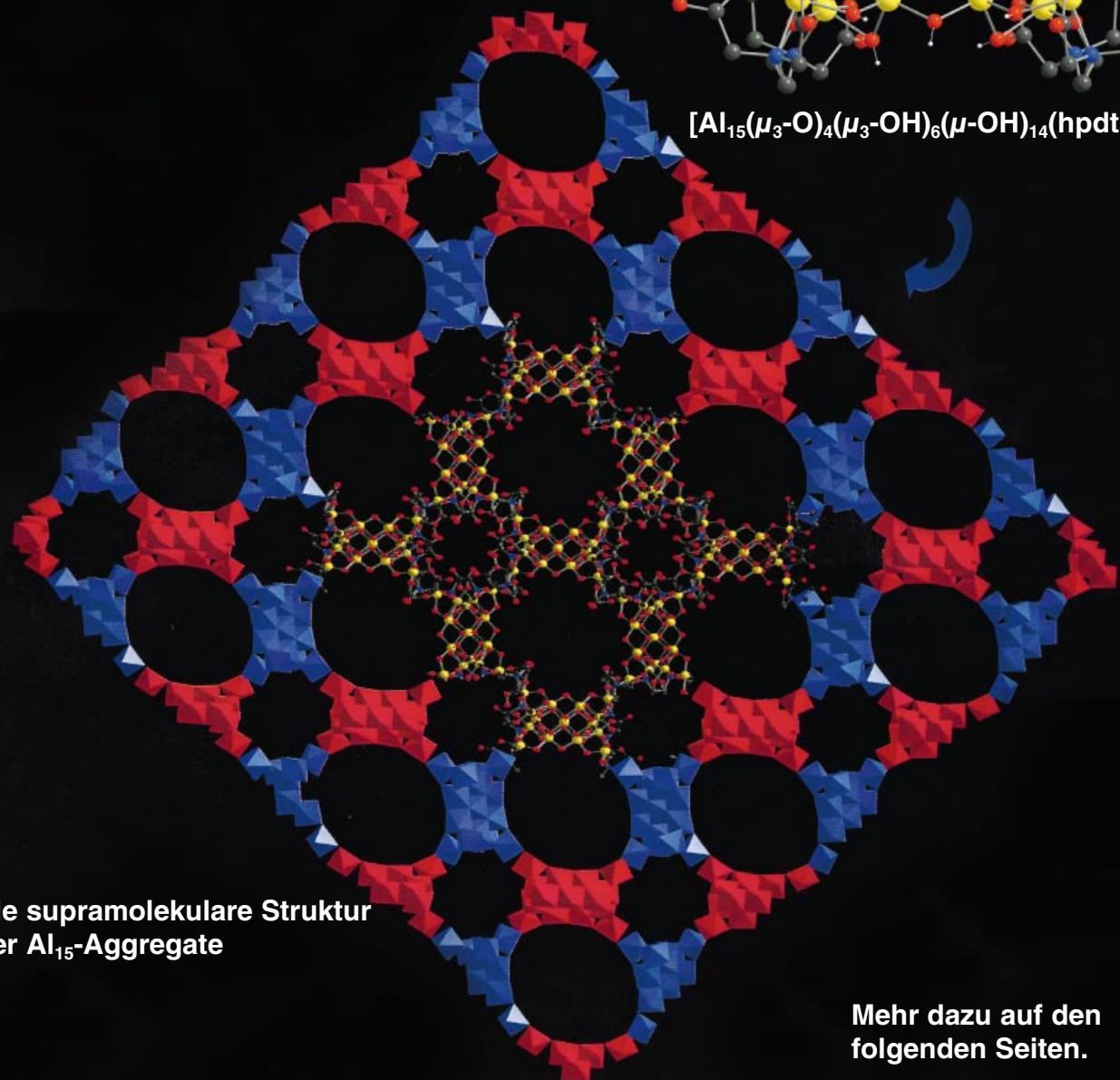
Ein neuartiges Al_{15} -Aggregat mit Zeolith-typischer supramolekularer Struktur



Einschluss von $\{\text{Al}_7(\text{OH})_{12}\}^{9+}$ -Kernen durch zweikernige $\text{Al}_2(\text{hppta})$ -Einheiten



$[\text{Al}_{15}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_6(\mu\text{-OH})_{14}(\text{hppta})_4]^{3-}$



Die supramolekulare Struktur der Al_{15} -Aggregate

Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

[Al₁₅(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₆(μ-OH)₁₄(hppta)₄]³⁻ – ein neuartiges Al₁₅-Aggregat mit Zeolith-typischer supramolekularer Struktur**

Wolfgang Schmitt, Elham Baissa, Alexander Mandel, Christopher E. Anson und Annie K. Powell*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie des Aluminium(III) in wässriger Lösung wird im Wesentlichen durch die hohe Ladungsdichte und den kleinen Ionenradius bestimmt. Sein ausgeprägtes Hydrolyseverhalten wurde bereits zur Herstellung zahlreicher, mehrkerniger Oxyhydroxy-Spezies genutzt, die dreizehn bis dreißig Aluminiumzentren enthalten.^[1-4] Derartige Aggregate sind von besonderem Interesse: Sie tragen zum Verständnis von Al^{III}-Hydrolyseprozessen bei, die in biologischen Systemen von Bedeutung sind und außerdem zur Synthese kleiner, reaktiver sauerstoffreicher Aggregate verwendet werden können, die der Förderung oder gar der Katalyse von hydrolytischen, chemischen Abläufen dienen könnten. Als Beispiele rein anorganischer Aggregate zu erwähnen sind der Al₁₃-Cluster [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺^[1] mit Keggin-Struktur und das damit verwandte bisher größte kristallographisch untersuchte Al^{III}-Aggregat [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]₂·[Al₄(OH)₈(H₂O)₆]¹⁸⁺^[2]. Einer weiteren rein anorganischen Al₁₃-Spezies, [Al₁₃(OH)₂₄(H₂O)₂₄]¹⁵⁺^[3] liegt ein Strukturtyp zugrunde, der bereits in [Al₁₃(OH)₁₈(heidi)₆(H₂O)₆]³⁺ vorgefunden wurde, wo Donoratome des heidi-Liganden (H₃heidi = N(CH₂COOH)₂(CH₂CH₂OH)) jeweils an vier Koordinationsstellen der sechs peripheren Al^{III}-Ionen binden.^[4] Wie in den Fe₁₉-Aggregaten, die mit heidi und den am α-C-Atom der Hydroxyethyl-Einheit substituierten Derivaten Me-heidi und Et-heidi stabilisiert werden,^[5, 6] so entspricht auch der Aluminiumoxyhydroxid-Kern dieser beiden Verbindungen einem Ausschnitt aus der Brucit-Struktur. Der Einschluss solcher Kerne in organische Schalen bietet die Möglichkeit, die Packung im Kristall durch Variation der organischen Umgebung zu modifizieren und auch Hybrid-Materialien herzustellen, bei denen Domänen unterschiedlicher Polarität in eine Struktur eingebaut sind. Beispielsweise bilden die rein anorganischen Al₁₃-Cluster eine dichte Packung, in der die einzelnen Moleküle optimal durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind, sodass sich eine Dichte der Substanz von 1.78 g cm⁻³ ergibt. Demgegenüber kristallisiert der Al₁₃-Hybrid-Cluster in einer trigonalen Raumgruppe; die Moleküle sind hier hexagonal angeordnet und stapeln sich zu Säulen, in denen Teile der heidi-Liganden als Spacer zwischen den Schichten fungieren. Es resultiert

eine relativ offene Struktur mit einer Dichte von 1.35 g cm⁻³. Ein anderer Ansatz zur Beschreibung der molekularen Struktur solcher Al₁₃-Aggregate geht von einem Brucit-typischen {Al₇(OH)₁₂}⁹⁺-Kern aus. Man betrachtet den umschließenden Teil als einen Ring von sechs Al-Liganden-Einheiten, die jeweils über Sauerstoffdonoratome zweifach verbrückt mit dem Kern verbunden sind: Im Fall des rein anorganischen Aggregats sind dies beides Hydroxobrücke; bei der Al-heidi-Verbindung verbrückt ein Hydroxidion und ein Alkoxid-Sauerstoffatom einer Hydroxyethylseitenkette.

Wir haben nun den Liganden hppta eingesetzt, bei dem zwei Iminodiessigsäuregruppen über eine 2-Hydroxypropaneinheit miteinander verbunden sind, und beobachten, dass die deprotonierte Hydroxygruppe des Liganden auch zwischen zwei Metallzentren verbrückt, es aber zu einer unterschiedlichen Anordnung der Al-Liganden-Einheiten an der Peripherie des Aggregats kommt. In diesem Falle erlauben Hydrolysereaktionen die Isolierung eines Al₁₅-Clusters. Ein-kristall-Röntgenstrukturanalysen der beiden mit Piperazin bzw. Ethyldiamin als Base erhaltenen Verbindungen **1a** und **2** ergaben, dass die Komplexanionen [Al₁₅(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₆(μ-OH)₁₄(hppta)₄]³⁻ aus dem gleichen anorganischen Kern aufgebaut sind wie die Al₁₃-Komplexe, dieser jedoch hier nun von vier zweikernigen {Al₂(hppta)}-Einheiten umgeben ist, wobei die Al^{III}-Zentren über die Alkoxidfunktion des Liganden verbrückt sind. Jeweils ein Al^{III}-Ion dieser zweikernigen Einheit ist über zwei Hydroxobücken mit dem anorganischen Kern verbunden; das andere jeweils über einen Hydroxo- und μ₃-Oxo-Liganden. Letzterer entspricht strukturell einer deprotonierten peripheren Hydroxygruppe des {Al₇(OH)₁₂}⁹⁺-Kerns (Abbildung 1).

Das unterschiedliche Koordinationsverhalten des siebenzähnigen Liganden an der Peripherie des Aggregates führt, in Verbindung mit dem Templateffekt der zur Hydrolyse verwendeten organischen Base, zu einer Anordnung der Moleküle im Kristallgitter, bei der zwei unterschiedliche Arten von Kanälen entstehen (Abbildung 2). Der grundlegende Strukturenraubau, bei dem die Kanäle parallel zur kristallographischen *c*-Achse verlaufen, liegt sowohl bei **1a** als auch bei **2** vor. Da die Atomlagen der Lösungsmittelmoleküle in den größeren Kanälen in **1a** besser verfeinert werden konnten, richtet sich unsere Aufmerksamkeit im Folgenden in erster Linie auf diese Verbindung. Die kleineren Kanäle werden nach außen hin durch nicht koordinierende Sauerstoffatome des hppta-Liganden begrenzt und enthalten die Gegenkationen des Komplexions, die bei der Bildung der Struktur als Template zu fungieren scheinen. Vier solcher Carboxylatsauerstoffatome verschiedener Cluster bilden ein verzerrtes Quadrat, in dessen Zentrum sich ein Oxoniumion befindet. Da dieses gleichzeitig nur mit drei der vier Carboxylatsauerstoffatome Wasserstoffbrücken eingehen kann, dürfte dynamische Fehlordnung vorliegen.

Alternierend zu den H₃O⁺-Ionen sind noch Piperaziniumionen (pipzH₂²⁺) in den kleineren Kanälen enthalten und über ihre N-H-Funktionen wasserstoffverbrückt mit Carboxylatsauerstoffatomen verschiedener Cluster verbunden. Die Kationen sind deshalb für die Stabilität und den Zusammenhalt der supramolekularen Struktur von entscheidender

[*] Prof. Dr. A. K. Powell, Dipl.-Ing. W. Schmitt, Dr. C. E. Anson
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße, Gebäude 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-8142
E-mail: powell@achpc50.chemie.uni-karlsruhe.de

E. Baissa, Dr. A. Mandel
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NR4 7TJ (Großbritannien)

[**] H₅hppta = HOCH₂[CH₂N(CH₂COOH)₂]₂.

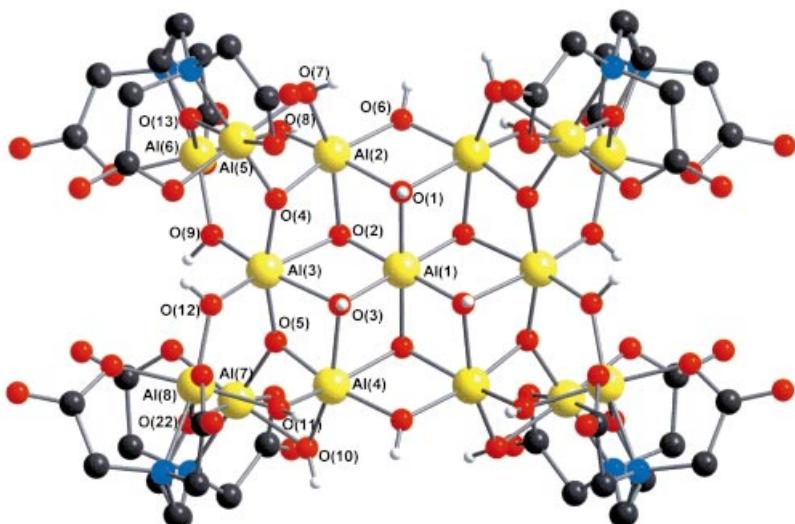


Abbildung 1. Die supramolekulare Struktur des Komplexions $[Al_{15}(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_6(\mu-OH)_{14}(hpdta)_4]^{3-}$ in **1a**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome der peripheren organischen Liganden nicht dargestellt. Die Al-O-Abstände (Al-O-Al-Winkel) variieren wie folgt: 1.847(3)–2.083(3) Å (92.3(1)–101.7(2)°) für Al-(μ_3 -OH); 1.824(3)–1.969(4) Å (92.5(1)–130.0(2)°) für Al-(μ_2 -OH); 1.753(3)–1.841(3) Å (101.8(2)–142.8(2)°) für Al-(μ_3 -O). Die Al-N-Abstände variieren zwischen 2.036(4) und 2.116(4) Å.

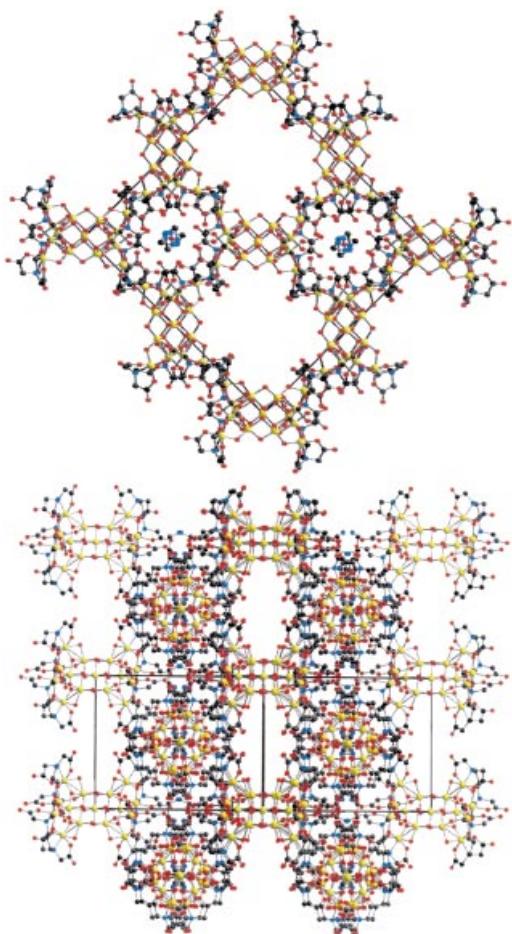


Abbildung 2. Die supramolekulare Anordnung der Al_{15} -Cluster in **1a** (Al gelb, O rot, N blau, C schwarz). Protonierte Basen- und Wassermoleküle fungieren als Template und stabilisieren die Struktur. Zur besseren Übersicht wurden die Moleküle in den größeren Kanälen nicht dargestellt. Die obere Abbildung stellt die Kristallstruktur mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse dar; die untere Abbildung die Projektion auf [110]. Sie zeigt die Seitenöffnungen der größeren Kanäle.

Bedeutung. Die größeren Kanäle werden nach außen hin durch Hydroxygruppen der Clusterkerne und Carboxylatsauerstoffatome sowie Methylengruppen peripherer Liganden begrenzt. In diesen Kanälen sind Wasser- und neutrale Basenmoleküle eingelagert. Man sieht, wie die Einführung eines organischen Liganden an der Peripherie des Aggregats die Bildung einer Struktur mit getrennten Bereichen unterschiedlicher Polarität begünstigt.

Die supramolekulare Anordnung der Al_{15} -Einheiten im Kristall zeigt Charakteristika von Zeolithen wie Linde A und anderen Molekulsieben. Untersuchen wir Größe und Form der größeren Kanäle, so registrieren wir einen durchschnittlichen Kanaldurchmesser von 11 Å. Öffnungen, die sich senkrecht zu den großen Kanälen durch den Kristallverband fortpflanzen, weisen einen mittleren Durchmesser von 5 Å auf (Abbildung 2). Der innerhalb dieser großen Kanäle zur Verfügung stehende Raum entspricht einem berechneten Volumen von 4493 Å^3 , anders ausgedrückt: 36.7% des gesamten Zellvolumens.^[7] Die Atomlagen der Lösungsmittel- und Basenmoleküle in **1a** konnten relativ gut verfeinert werden. Es war möglich, die Elektronendichte auf 41 Wasser- und ein Basenmolekül pro Aggregat zu verteilen und deren Lagen zu verfeinern, sodass sich, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der C,H,N-Analyse, die Formel $(\text{pipzH}_2)(\text{H}_3\text{O}) \cdot [Al_{15}(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_6(\mu-OH)_{14}(hpdta)_4 \cdot \text{pipz} \cdot 41\text{H}_2\text{O}]$ ergibt. Zudem stützen die resultierenden Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen und Hydroxygruppen des Clusters das Strukturmodell. Drei leicht zu identifizierende Wassermoleküle sind stark wasserstoffverbrückt an die Oberfläche des Clusters gebunden und bilden darüber hinaus weitere Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen in den Kanälen, in deren Zentren zweifach fehlgeordnete Basenmoleküle und zusätzliche Wassermoleküle eingelagert sind (Abbildung 3 a). Die thermische Analyse der Verbindung untermauert diese Ergebnisse; demnach hat die Probe bei 300 °C alle Lösungsmittelmoleküle verloren, oberhalb dieser Temperatur werden die organischen Restbestandteile ausgetrieben, bis sich schließlich Al_2O_3 bildet.

Angeregt durch die Ergebnisse der Differenzthermalyse (DTA), untersuchten wir die Kristallstrukturen von Einkristallen, die 4 Stunden auf 150 °C bzw. über Nacht auf 200 °C erhitzt wurden. Die auf 200 °C erhitzte Probe war extrem hygroskopisch, und anfänglich konnten zwar diffuse Röntgenreflexe erhalten werden, doch zersetzte sich der Kristall zu schnell, um einen ausreichenden Datensatz zu erhalten. Dies spricht dafür, dass die Substanz Lösungsmittel schnell aufnehmen kann. Die auf 150 °C erhitzte Probe behielt ihre Integrität bei, sodass wir einen vollständigen Datensatz erhalten und analysieren konnten (Verbindung **1b**). Die Strukturlösung ergab, dass diese erhitzte Probe im Wesentlichen ihre supramolekulare Anordnung der molekularen Bausteine beibehält, jedoch eine signifikante Lösungsmittelmenge aus dem Kristallverband herausgetrieben werden konnte (Abbildung 3). Es überrascht nicht, dass die weniger

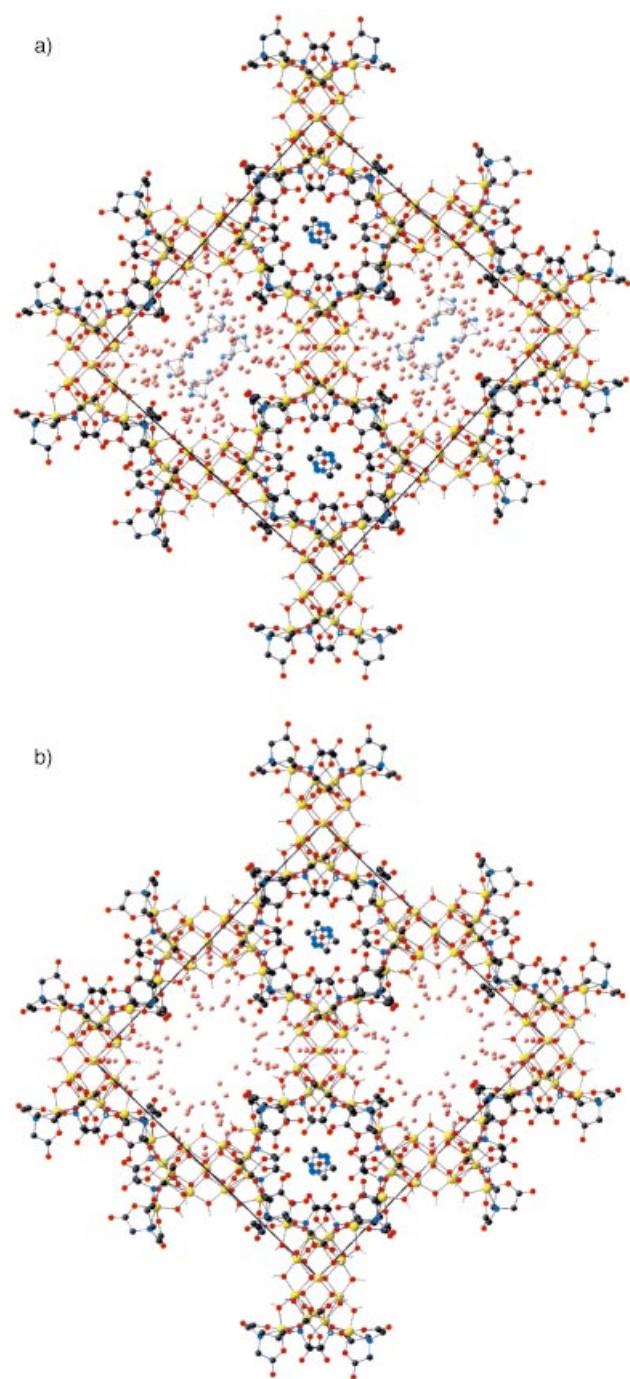


Abbildung 3. a) Struktur eines frisch präparierten Kristalls (Farben wie bei Abbildung 2). Die heller dargestellten Atome stellen die Basen- und Lösungsmittelmoleküle in den größeren Kanälen dar. b) Struktur eines bei 150 °C für 4 Stunden erhitzen Kristalls; man erkennt den Verlust zentraler Moleküle in den größeren Kanälen.

stark gebundenen Moleküle im Zentrum der Kanäle ihre Positionen verlassen haben und pro Cluster ein Piperazin- und 18 Wassermoleküle aus der Struktur, die ursprünglich ein Piperazin- und 41 Wassermoleküle enthielt, entfernt werden konnten (Abbildung 3b).

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen die Möglichkeit auf, wie supramolekulare Anordnungen von molekularen Aluminium-Oxyhydroxy-Aggregaten mit Zeolith-typischen

Strukturen und Eigenschaften hergestellt werden können. Strukturelle Gemeinsamkeiten mit Zeolithen lassen sich eindrucksvoll durch die Polyederdarstellung der Komplexionen wiedergeben (Abbildung 4). Einige der Polyoxomolyb-

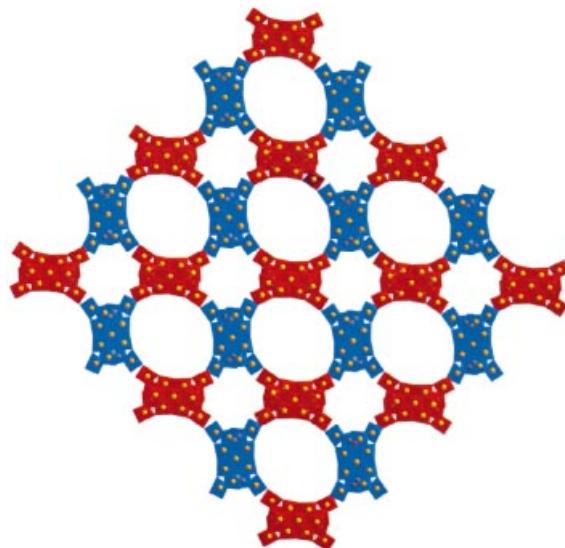


Abbildung 4. Polyederdarstellung der supramolekularen Clusterstrukturen mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Ebene der blauen Cluster befindet sich eine halbe Elementarzellenlänge unterhalb der roten Cluster.

dat-„Riesenräder“, die in Müllers Arbeitsgruppe hergestellt wurden, bilden supramolekulare Strukturen mit Kanälen, deren Durchmesser im Nanometerbereich liegen.^[8] Dort sind die Moleküle konzentrisch übereinander gestapelt, und die Liganden (Phosphinsäurederivate) sind in den Kanälen eingeschlossen. In unserem Fall stabilisieren die direkten Wechselwirkungen zwischen Oxoniumionen bzw. protonierten Basenmolekülen und hpdta-Liganden des Aggregats die Wirt-Kanäle. Die Wechselwirkungen sind so stark, dass die ursprüngliche supramolekulare Struktur, auch nachdem die Gastmoleküle (Wasser/Base) ausgetrieben worden sind, erhalten bleibt. Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen scheint die Möglichkeit, Hybrid-Materialien aus wohl definierten Nanobausteinen auf Al_2O_3 -Basis herstellen zu können, besonders interessant. Uns ist keine vergleichbare Struktur bekannt, die aus derartigen molekularen Hybrid-Aggregaten aufgebaut ist. Besonders interessant könnten hydrolytische Aktivierungen oder katalytische Reaktionen von Substraten geeigneter Größe innerhalb der sauerstofffreien Hohlräume der Struktur sein; dies wollen wir in Zukunft genauer untersuchen.

Experimentelles

Synthese: Zur Herstellung von **1a** wurden 1.66 g (5 mmol) 2-Hydroxypropan-1,3-diamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure (H₃hpdta) in 30 mL H₂O und 20 mL wässriger Piperazinlösung (1M) gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 7.5 g (20 mmol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL H₂O gegeben. Anschließend wurde der pH-Wert der Reaktionsmischung durch Zugabe von Piperazinlösung (1M) auf 8.85 eingestellt. Zugabe von 100 mL Dimethylacetamid und langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei

Raumtemperatur führten nach 8 Tagen zur Bildung von farblosen Kristallen. Ausbeute: 1.1 g (31% bezogen auf $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). C, H, N-Analyse (berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{161}\text{Al}_{15}\text{N}_{12}\text{O}_{92}$, was der kristallographisch bestimmten Formel abzüglich neun Wassermolekülen entspricht): C 21.92, H 5.77, N 5.90; gef.: C 21.99, H 6.19, N 6.01. IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3455 (sst, br), 2969 (sch), 1692 (sst), 1650 (sst), 1392 (s), 1085 (m), 1051 (m), 970 (m), 917 (ms), 754 (ms), 641 cm^{-1} (s).

2 wurde mit Ethylendiamin anstelle von Piperazin in analoger Weise wie **1a** hergestellt.

Thermoanalyse (Gerät: STA 409C System, Netzsch): Die DTA- und Differential-Thermogravimetrie(DTG)-Messungen fanden unter Sauerstoffatmosphäre mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 50 L h^{-1} statt. Probe **1a** (4.7 mg) wurde in einem Tiegel mit $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Im Temperaturbereich bis $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden zwei überlappende Prozesse beobachtet, die den Verlust von Lösungsmittelmolekülen beschreiben: $20\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (15% Massenverlust; Zentrum der DTG-Kurve bei ca. $55\text{ }^{\circ}\text{C}$) und $140\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (11% Massenverlust; Zentrum der DTG-Kurve bei ca. $190\text{ }^{\circ}\text{C}$). Zwischen 300 und $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt die Oxidation des Liganden (46% Massenverlust; Zentrum der DTG-Kurve bei ca. $345\text{ }^{\circ}\text{C}$) in exothermer Reaktion zur Bildung von Al_2O_3 .

Röntgenstrukturanalyse von **1a** und **1b**:^[11] Die Datensammlung erfolgte bei 200 K mit einem Bruker-SMART-Apex-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Semiempirische Absorptionskorrektur mit SADABS.^[9] Strukturlösung (mit Direkten Methoden) und Verfeinerung mit SHELXTL.^[10] **1a** ($\text{C}_{52}\text{H}_{179}\text{Al}_{15}\text{N}_{12}\text{O}_{101}$; $2706.19\text{ g mol}^{-1}$): farblose Oktaeder, $0.30 \times 0.25 \times 0.20\text{ mm}^3$, orthorhombisch, $Pccn$, $a = 26.8226(14)$, $b = 28.2975(15)$, $c = 15.5604(8)\text{ \AA}$, $V = 11810.5(11)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.68\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 6312$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.260\text{ mm}^{-1}$. 57679 gemessene Reflexe ($4.0 < 2\theta < 55.6^{\circ}$), von denen 13778 unabhängig waren ($R_{\text{int.}} = 0.0862$). Verfeinerung gegen F^2 mit $wR_2 = 0.2438$, $S = 1.068$ (alle Daten), R_1 (9753 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) = 0.0916. 858 Parameter; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme von einigen fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen; die Hydroxywasserstoffatome wurden lokalisiert und verfeinert. Die Elementarzelle ist nahezu tetragonal ($P4_2/nmc$), jedoch war kein Anzeichen einer Zwillingssbildung feststellbar. **1b** ($\text{C}_{48}\text{H}_{133}\text{Al}_{15}\text{N}_{10}\text{O}_{83}$; $2583.34\text{ g mol}^{-1}$): farblose Oktaeder, $0.35 \times 0.30 \times 0.30\text{ mm}^3$, orthorhombisch, $Pccn$, $a = 26.871(3)$, $b = 28.001(3)$, $c = 15.5309(17)\text{ \AA}$, $V = 11686(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 5400$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.238\text{ mm}^{-1}$. 56757 Reflexe wurden gemessen ($4.2 < 2\theta < 56.1^{\circ}$), von denen 13542 unabhängig waren ($R_{\text{int.}} = 0.0733$). Die Kristallqualität war wesentlich schlechter als für **1a**. Verfeinerung gegen F^2 mit $wR_2 = 0.3459$, $S = 1.101$ (alle Daten), R_1 (9859 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) = 0.1237. 776 Parameter; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen einiger fehlgeordneter Wassermoleküle sind teilbesetzt.

Röntgenstrukturanalyse von **2** ($\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{Al}_{15}\text{N}_{24}\text{O}_{74}$; $2706.19\text{ g mol}^{-1}$):^[11] farblose Oktaeder, $0.14 \times 0.07 \times 0.06\text{ mm}^3$, tetragonal, $P4_2/nmc$, $a = 27.979(3)$, $c = 15.623(2)\text{ \AA}$, $V = 12230.1(24)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 5548$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.230\text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden bei 293 K mit einem Rigaku-R-Axis-IIc-Flächendetektor mit Graphit-Monochromator und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. 56705 Reflexe wurden gemessen ($4.1 < 2\theta < 50.8^{\circ}$), von denen 5737 unabhängig waren ($R_{\text{int.}} = 0.2335$). Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung gegen F^2 (SHELXTL^[10]) mit $wR_2 = 0.1886$, $S = 1.125$ (alle Daten), R_1 (2450 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) = 0.0604. 484 Parameter; alle Nichtwasserstoffatome des Clusters und die Gegenionen wurden anisotrop verfeinert. Die Lösungsmittelmoleküle sind stark fehlgeordnet, und nur Atomlagegenen derer, die wasserstoffverbrückt mit dem Cluster verbunden waren, konnten realistisch verfeinert werden. Der Lösungsmittelgehalt entspricht wahrscheinlich dem von **1a**, und die resultierenden Gütekriterien und Parameter der Röntgenstrukturanalyse beziehen sich nur auf die bei der Verfeinerung lokalisierten Atomlagen.

Eingegangen am 17. Mai 2001 [Z17128]

[1] G. Johansson, *Ark. Kemi* **1962**, *20*, 305–319.

[2] L. Allouche, C. Gérardin, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 521–524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 511–514.

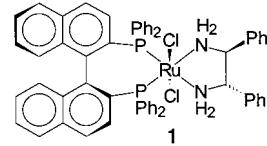
[3] W. Seichter, H.-J. Mögel, P. Brand, D. Salah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 795–797.

- [4] S. L. Heath, P. A. Jordan, I. D. Johnson, G. R. Moore, A. K. Powell, M. Hellwell, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *59*, 785–794.
- [5] S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191–193.
- [6] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1835–1840.
- [7] A. L. Spek, *Platon* for Windows, Utrecht University, **2000**.
- [8] A. Müller, S. K. Das, H. Böggel, C. Beugholt, M. Schmidtmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1035–1036.
- [9] G. M. Sheldrick, SADABS (the Siemens Area Detector ABSorption correction), Universität Göttingen, **1996**.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXTL-NT, 5.1, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, **1997**.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-163561–163563 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)..

Noyoris Hydrierungskatalysator braucht für hohe Aktivitäten einen Lewis-sauren Cokatalysator**

Rudolf Hartmann und Peter Chen*

Die asymmetrische Hydrierung von einfachen Ketonen^[1] in 2-Propanol mit *trans*-[$\text{RuCl}_2(\text{S}-\text{binap})\{\text{(S,S)-dpen}\}$] **1** und einer Base im Überschuss bei 10–50 bar H_2 und 30–60 $^{\circ}\text{C}$ ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert: Der Umsatz ist innerhalb weniger Stunden quantitativ, die Enantiomerenüberschüsse (*ee*) betragen bis zu 99%, die Chemoselektivität für die Carbonyl- gegenüber der Olefinreduktion ist groß, und das Substrat-Katalysator(S/C)-Verhältnis liegt bei über 100000. Dank dieser Kombination wünschenswerter Eigenschaften erlangte die Reaktion großes praktisches Interesse.^[2] Zudem enthält



[*] Prof. Dr. P. Chen

Laboratorium für Organische Chemie

ETH Zentrum, 8092 Zürich (Schweiz)

Fax: (+41) 1-632-12-80

E-mail: chen@org.chem.ethz.ch

und

Thales Technologies

Technoparkstrasse 1, 8005 Zürich (Schweiz)

R. Hartmann

Laboratorium für Organische Chemie

ETH Zentrum, 8092 Zürich (Schweiz)

[**] Wir danken Christian Dambouwy, Thales Technologies AG, für unterstützende experimentelle Arbeit bei der Variation der Alkalimetallsalze, Holgar Sellner, Arbeitskreis Prof. Seebach, für die Hilfe bei *ee*-Messungen und Sebastian D. Friess für die sorgfältige Korrektur der deutschen Fassung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.