

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): $\tilde{\nu}$ = 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 $2^\circ \text{C min}^{-1}$ auf 1000°C erhitzt. Im Temperaturbereich bis 300°C wurden zwei überlappende Prozesse beobachtet, die den Verlust von Lösungsmittelmolekülen beschreiben: $20\text{--}140^\circ \text{C}$ (15 % Massenverlust; Zentrum der DTG-Kurve bei ca. 55°C) und $140\text{--}300^\circ \text{C}$ (11 % Massenverlust; Zentrum der DTG-Kurve bei ca. 190°C). Zwischen 300 und 370°C führt die Oxidation des Liganden (46 % Massenverlust; Zentrum der DTG-Kurve bei ca. 345°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*, $a = 26.8226(14)$, $b = 28.2975(15)$, $c = 15.5604(8) \text{ \AA}$, $V = 11810.5(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.68 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 6312$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.260 \text{ mm}^{-1}$. 57 679 gemessene Reflexe ($4.0 < 2\theta < 55.6^\circ$), von denen 13 778 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 ($P4_2/nm$), jedoch war kein Anzeichen einer Zwillingsbildung 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*, $a = 26.871(3)$, $b = 28.001(3)$, $c = 15.5309(17) \text{ \AA}$, $V = 11686(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 5400$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.238 \text{ mm}^{-1}$. 56 757 Reflexe wurden gemessen ($4.2 < 2\theta < 56.1^\circ$), von denen 13 542 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, $P4_2/nm$, $a = 27.979(3)$, $c = 15.623(2) \text{ \AA}$, $V = 12230.1(24) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.47 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 5548$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.230 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden bei 293 K mit einem Rigaku-R-Axis-IIc-Flächendetektor mit Graphit-Monochromator und $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. 56 705 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 Atomlagen derer, die wasserstoffverbunden mit dem Cluster verbunden waren, konnten realistisch verfeinert werden. Der Lösungsmittelgehalt entspricht wahrscheinlich dem von **1a**, und die resultierenden Gütefaktoren 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.

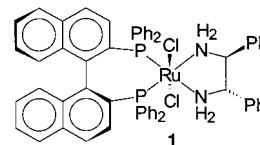
[3] W. Seichter, H.-J. Mögel, P. Brand, D. Salah, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 795–797.

- [4] S. L. Heath, P. A. Jordan, I. D. Johnson, G. R. Moore, A. K. Powell, M. Helliwell, *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. Bögge, C. Beugholt, M. Schmidtman, *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 Strukturaktoren) 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*-[RuCl₂[(*S*)-binap]][(*S,S*)-dpn] **1** und einer Base im Überschuss bei 10–50 bar H₂ und 30–60 °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 100 000. 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.

der Katalysezyklus neuartige mechanistische Aspekte. Das größte Augenmerk wurde dabei auf die Reduktion des Ketons gelegt. Der Wasserstoffspaltung unter Bildung der aktiven Spezies, eines Rutheniumhydrids, hingegen wurde viel weniger Beachtung geschenkt. Gerade durch diesen Schritt unterscheidet sich der neue Typ von Wasserstoffspaltenden Ru^{II}-Katalysatoren aber von den strukturell verwandten Transferhydrierungs-Ru^{II}-Katalysatoren.^[3, 4] Hier stellen wir eine mechanistische Untersuchung vor, die zeigt, dass zur katalytischen Hydrierung mit **1** ein Alkalimetallkation (oder allgemeiner eine Lewis-Säure) als Kokatalysator für eine effiziente Umsetzung benötigt wird.

Die Herstellung und Reinigung der verwendeten Reagentien sowie der typische Ablauf der in Tabelle 1 zusammengefassten Experimente sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. Die Reaktivitätsuntersuchungen wurden in Lösung in einem Pyrex-Bombenrohr mit Manometer durchgeführt (Bourdon-Rohr, Aufbau aus rostfreiem Stahl, Whitley-Hochdruckventile SS-43MA-S4 bis 200 bar). Die Lösung (normalerweise 2.9 mL) wurde durch drei Zyklen aus Einfrieren, Abpumpen und Auftauen entgast und anschließend mit einem Magnetrührer in einem temperaturgesteuerten Ölbad gerührt. Die Apparatur war bei 6 bar H₂ über 48 h dicht. Zunächst wurden in Testreaktionen 3 mg des Katalysators **1**, 10 Äquiv. *t*BuOK und 2000 Äquiv. (660 mg) Acetophenon bei 5 bar H₂ und 50 °C in 2-Propanol (2.9 mL, 2.0 M bzgl. Keton) 4 h umgesetzt; dabei entstand quantitativ (*R*)-1-Phenylethanol mit einem *ee*-Wert von 90%.^[5] Dank des relativ niedrigen S/C-Werts von 2000 kann die Reaktionszeit bequem überblickt werden. Anschließend wurden die Kinetikuntersuchungen durchgeführt, indem der H₂-Druckabfall mit oder ohne Zugabe verschiedener Reagentien während mehrerer Stunden verfolgt wurde.

Obwohl für eine Korrelation von Druckabfall pro Zeiteinheit und Umsatzfrequenz (TOF) das genaue Gefäßvolu-

men bekannt sein muss, kann der Druckabfall an sich als Maß für die relative Reaktionsgeschwindigkeit dienen.^[6] Bei jeder Messung wurde eine anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt; das war die während der ersten 15 min nach Temperaturäquilibration und H₂-Sättigung (*t*₀). Die zweite Geschwindigkeit war die bei maximalem H₂-Verbrauch (*t*₁). Für die Interpretation der Resultate in Tabelle 1 ist Folgendes zu berücksichtigen: Mithilfe der p*K*_a-Werte von 2-Propanol (18)^[7] und der konjugierten Säure von DBU (11.8)^[8] lässt sich der Anteil an protoniertem DBU und somit die Konzentration von 2-Propanolat als Funktion der DBU-Konzentration in reinem 2-Propanol berechnen. Bei 1 mM **1** in 2-Propanol führen 100 Äquiv. DBU zu einer 2-Propanolat-Konzentration von etwa 1 mM, also 1 Äquiv. bezüglich des Katalysators **1**. Interessanterweise entsprechen bei einer tausendfachen Reduktion der Katalysatorkonzentration auf 1 µM, 100 Äquiv. DBU ungefähr 30 Äquiv. 2-Propanolat relativ zum Katalysator. Ebenso bilden bei einer 1 mM bzw. 1 µM Katalysatorkonzentration 1000 Äquiv. DBU ca. 3 bzw. 100 Äquiv. 2-Propanolat. Mit anderen Worten sind also beide Basen, DBU und 2-Propanolat, präsent, sobald DBU zu 2-Propanol gegeben wird, sodass selbst im (hypothetischen) limitierenden Fall, dass DBU nur zur Dehydrochlorierung dient und sonst nicht an der Reaktion beteiligt ist, mindestens 1 Äquiv. 2-Propanolat vorhanden ist.

Tabelle 1 macht Folgendes deutlich: 1) Für die Dehydrochlorierung von **1** wird eine Base benötigt, doch reicht ein Alkoxid alleine nicht aus, um hohe Aktivitäten zu erreichen; es wird zwingend auch ein Alkalimetallkation benötigt. 2) Die Experimente, bei denen nach einer gewissen Reaktionszeit Kronenether zugesetzt wurde, zeigen, dass das Alkalimetallkation nicht nur für den Start, sondern auch für die Fortsetzung der Katalyse notwendig ist. 3) Für den Einfluss der Alkalimetallkationen auf die Geschwindigkeit gilt: K > Na ~ Rb > Li. 4) Eine Erhöhung der Kationenkonzentration bei

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeit des H₂-Verbrauchs [bar h⁻¹] in der katalytischen Hydrierung von Acetophenon mit **1** bei verschiedenen Bedingungen und Additiven.^[a]

Nr.	Bedingungen	Geschwindigkeit bei <i>t</i> ₀	<i>t</i> ₁ [min]	Zugabe bei <i>t</i> ₁	Geschwindigkeit bei <i>t</i> ₁	<i>t</i> ₂ [min]	Zugabe bei <i>t</i> ₂	Geschwindigkeit bei <i>t</i> ₂
1	10 <i>t</i> BuOK	2.8	30	–	3.6	–	–	–
2	2 <i>t</i> BuOK	1.8	60	400 [18]Krone-6	0.8	75	450 <i>t</i> BuOK	1.0 ^[b]
3	100 DBU, 10 KBAF	0.45	180	10 [18]Krone-6	0.00	240	10 KBAF	0.20
4	100 DBU, 10 NaBAF	0.20	165	10 [18]Krone-6	< 0.05	315	10 KBAF	> 0.10
5	10 <i>t</i> BuOLi	1.40	60	–	2.00	–	–	–
6	10 <i>t</i> BuONa	2.00	30	–	2.80	–	–	–
7	10 <i>t</i> BuOK	2.80	30	–	3.60	–	–	–
8	10 <i>t</i> BuORb	2.00	30	–	2.60	–	–	–
9	100 DBU	0.00	150	–	0.00	–	–	–
10	100 DBU, 10 LiBAF	0.00	120	–	0.00	–	–	–
11	100 DBU, 10 NaBAF	0.20	60	–	0.30	–	–	–
12	100 DBU, 10 KBAF	0.45	30	–	0.50	–	–	–
13	100 DBU, 10 RbBAF	0.20	60	–	0.30	–	–	–
14	100 DBU, 100 LiBAF	0.23	60	–	0.16	–	–	–
15	100 DBU, 100 NaBAF	3.00	40	–	3.63	–	–	–
16	100 DBU, 100 KBAF	3.33	30	–	6.00	–	–	–
17	1000 DBU, 100 NaBAF	4.00	40	–	4.44	–	–	–
18	1000 DBU, 100 KBAF	4.29	30	–	7.20	–	–	–

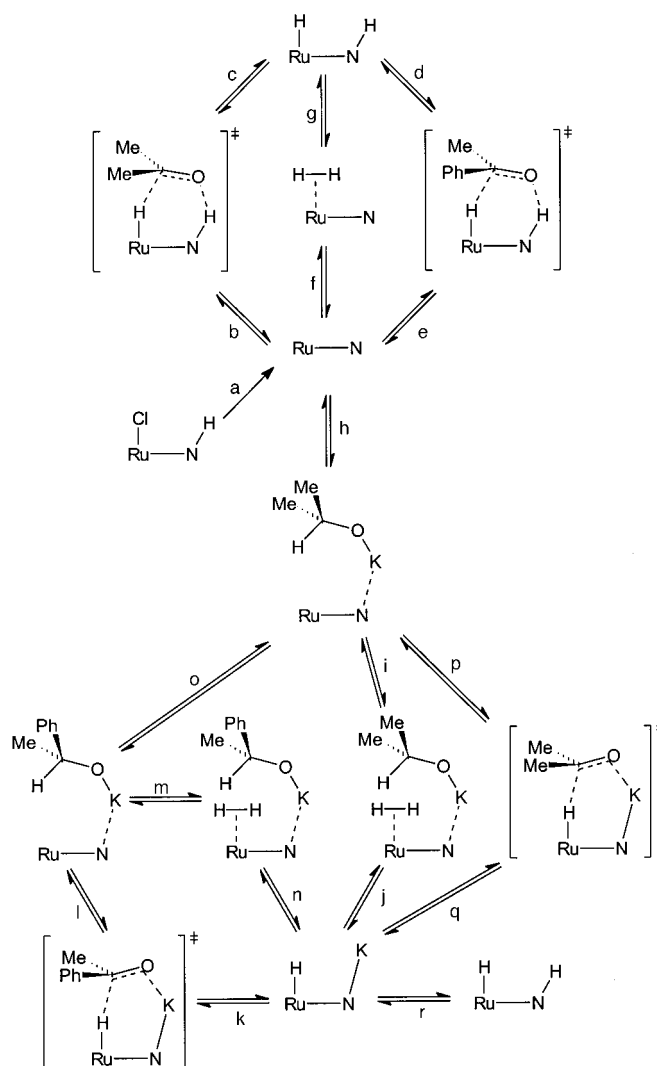
[a] Jede Zeile beschreibt den Fortgang eines Experiments mit Zugabe von Reagentien und/oder Geschwindigkeitsmessungen zu bestimmten Zeiten. Die Mengen an Base und Additiven sind in Moläquivalenten relativ zu **1** angegeben. Alle Reaktionen wurden bei 5 bar H₂-Druck und 50 °C durchgeführt. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, BAF = Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat. [b] *t*₂ = 135.

konstanter Basenkonzentration führt zu einer Erhöhung der Reaktivität.

Die bereits genannten hervorragenden Eigenschaften von Hydrierungskatalysatoren des Typs **1** verlangen eine Erklärung. Noyori et al. schlugen eine neue mechanistische Erklärung für den reversiblen Hydridtransfer von Ru^{II}-Amin-Komplexen auf sekundäre Alkohole vor. Diese macht die Reaktivität und Selektivität von Transferhydrierungs-Katalysatoren, üblicherweise Ruthenium-Aren-Diamid-Komplexe, verständlich und unterscheidet sich deutlich vom akzeptierten Mechanismus in Rhodium- oder Iridium-katalysierten Hydrierungen.^[9] Der Vorschlag stützt sich auf die Isolierung des vermuteten Intermediats^[10] sowie auf die Ergebnisse von Rechnungen^[11, 12] und ist für die Transferhydrierung plausibel, erklärt jedoch die Fähigkeit der Komplexe des Typs **1**, H₂ zu spalten, und deren hohe Aktivität, die sich in S/C-Verhältnissen von über 1000000 widerspiegelt, nur unzureichend.

Ein mechanistisches Bild für die Hydrierung mit H₂ wie für die Transferhydrierung mit 2-Propanol, in beiden Fällen mit und ohne Lewis-Säure als Cokatalysator, das den Resultaten in Tabelle 1 Rechnung trägt, ist in Schema 1 wiedergegeben. Die durch **1** katalysierte Hydrierung findet ebenfalls in 2-Propanol statt, und der Hydridtransfer von der aktivierten Form von **1** auf Acetophenon entspricht der mikroskopischen Umkehrung der angenommenen Dehydrierung von sekundären Alkoholen. Aus diesen beiden Umständen lässt sich folgern, dass **1** H₂ gegenüber 2-Propanol als Hydridquelle^[13] bevorzugt, da die H₂-Spaltung gegenüber der Dehydrierung von 2-Propanol beschleunigt ist. Das heißt, dass im Zyklus der Transferhydrierung der Schritt g mit Schritt b selbst dann nicht konkurrieren kann, wenn die Bindung von H₂ (Schritt f) bevorzugt wäre. Die beschleunigte H₂-Spaltung durch Katalysator **1** spiegelt sich in den deutlich höheren TOF-Werten und S/C-Verhältnissen gegenüber den Transferkatalysatoren wider.

Die Beschleunigung der H₂-Spaltung entspricht einer Dominanz der Schritte j und n in Schema 1 gegenüber Schritt p. Der Schlüssel zum Verständnis der Beschleunigung liegt in der Aktivierung von H₂ in verwandten Systemen.^[14] Die Reaktion an sich ähnelt vermutlich der mit Wilkinsons Rutheniumkatalysator,^[15] die interessanterweise in wässriger Lösung durch Alkalimetallkationen beschleunigt wird.^[16] H₂ bindet normalerweise nur schwach an neutrale 16-Elektronen-Ru^{II}-Komplexe. Einige kationische Komplexe hingegen binden H₂ relativ stark. Ein Beispiel ist der Komplex [CpRu(dmpe)(H₂)]⁺, der in heißem THF stabil ist und in unter Rückfluss erhitztem Acetonitril nur langsam H₂ austauscht.^[17] Die heterolytische Spaltung von Ru^{II}-gebundenem H₂ kann durch ausreichend elektronenarme Metallzentren stark aktiviert werden, z. B. durch Mono- oder Dikationen, die aber dennoch zu einer Rückbindung ins σ_{H-H}^{*}-Orbital in der Lage sind. Heinekey et al.^[18] haben für das in [CpRu(dmpe)(H₂)]⁺ gebundene Wasserstoffmolekül einen pK_a-Wert von rund 5 gemessen und Morris et al.^[19] einen von 9.2 für das in [Cp^{*}Ru(dmpe)(H₂)]⁺. Der pK_a-Wert des Wasserstoffmoleküls in den Komplexen [Cp^{*}Ru(L)₂(H₂)]⁺ (L = Phosphan) korreliert systematisch mit dem Elektronenmangel am Rutheniumzentrum.^[20] Dikationische Ru^{II}-Kom-



Schema 1. Elementarschritte in einem vereinheitlichten Mechanismus für die Reduktion von Acetophenon durch 2-Propanol (oben) oder H₂ (unten), katalysiert durch einen Ruthenium-Amin-Komplex: a) – HCl, b) + 2-Propanol, c) – Aceton, d) + Acetophenon, e) – 1-Phenylethanol, f) + H₂, g) Verschiebung, h) + iPrOK, i) + H₂, j) – 2-Propanol, k) + Acetophenon, l) Verschiebung, m) + H₂, n) – 1-Phenylethanol, o) + 2-Propanol, – 1-Phenylethanol, p) Verschiebung, q) – Aceton, r) + iPrOK, – 2-Propanol. Als Base wird Kalium-2-propanolat iPrOK angenommen. Statt Kalium könnte auch eine andere oxophile Lewis-Säure eingesetzt werden.

plexe zeigen bezüglich H₂ ein noch extremeres Verhalten.^[21] Derselbe Effekt wurde für gewisse Hydrogenasen vorgeschlagen.^[22]

Da das Rutheniumamid Ru–N in Schema 1 elektroneutral ist, würde man ein wesentlich schlechteres H₂-Bindungsvermögen erwarten als in den kationischen Analoga. Außerdem sollte das gebundene Wasserstoffmolekül bedeutend weniger sauer sein als z. B. in [Cp^{*}Ru(dmpe)(H₂)]⁺. Der Schritt g in Schema 1 ist die Deprotonierung des gebundenen Wasserstoffmoleküls durch den Amidliganden. Damit stellt sich die Frage nach der Basizität dieses Amid-Stickstoffatoms. Dazu sind keine quantitativen Daten bekannt, doch eine Abschätzung auf zwei Arten ist möglich. Zum einen kann die Koordination desamins ans Ru^{II}-Zentrum durch die Protonierung eines primärenamins zum entsprechenden Am-

moniumion modelliert werden. Dies ergibt eine Abnahme des pK_a -Werts von ca. 30 auf ca. 10.^[23] Eine solche Änderung über 20 Größenordnungen stimmt mit Beobachtungen an Ru- und Os-Komplexen überein.^[24] Zum anderen kann die für eine optimale Aktivität benötigte Menge Base betrachtet werden: Bei einer Katalysatorkonzentration von 1 mM führen 10 Äquiv. Base, bei einer von 1 μ M 10 000 Äquiv. Base zur maximalen Aktivität. Geht man davon aus, dass diese bei einem Anteil an deprotonierter N-H-Einheit von rund 90 % vorliegt, lässt sich ein pK_a -Wert von ca. 14 für den Ruthenium-Amin-Komplex berechnen.^[25]

Aus der Beobachtung, dass ohne Alkalimetallkationen die H_2 -Spaltung ausbleibt, lässt sich schließen, dass die Rutheniumamid-Stufe Ru–N an sich nicht ausreichend basisch ist, um H_2 effizient zu spalten. Folglich findet die konkurrierende Dehydrierung von 2-Propanol statt.^[26] Die Koordination eines Alkalimetallkations an das Ru–N-Stickstoffatom führt indirekt zu einer Erniedrigung der Elektronendichte am Ru-Zentrum. Das wiederum macht das gebundene Wasserstoffmolekül saurer. Dank dieser Koordination wird das Alkoxid, wie in Schritt n von Schema 1 gezeigt, ideal gebunden, um H_2 über einen sechsgliedrigen Übergangszustand zu deprotonieren.

Als Letztes bleibt die Frage, warum die Beschleunigung durch Alkalimetallkationen nur bei Katalysatoren des Typs **1** auftritt, nicht aber in der Transferkatalyse. Die Kristallstruktur von **1** und die MMX-optimierte berechnete Struktur (Abbildung 1) zeigen, dass sich die N-H-Einheit, die nahezu

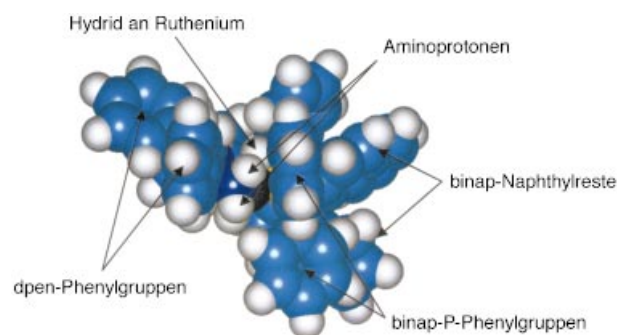


Abbildung 1. MMX-optimierte Struktur von $trans-[RuH_2]\{(S)\text{-binap}\}[(S,S)\text{-dppe}]$ mit Blick entlang einer Ru–N-Bindung. Für Einzelheiten siehe Text.

syn-periplanar zur Ru–Cl-Bindung (der späteren Ru–H-Bindung) steht, zwischen zwei parallel angeordneten Arylsubstituenten befindet. Der eine Ring stammt von Diphenylethyldiamin (dppe), der andere vom Diphosphan binap. Der Abstand der Ringzentren beträgt 5.6 Å, die Mitte zwischen den zwei Ringen liegt etwa 2 Å vom Stickstoffatom entfernt. Nach Deprotonierung bilden das Amid-Stickstoffatom und die beiden Arylsubstituenten eine präorganisierte Bindungstasche für durch Kation–Aren–Wechselwirkungen^[27] zu bindendes Kalium. Diese Hypothese wird durch kristallographisch nachgewiesene Alkalimetallkation–Aren- π -Wechselwirkungen in allerdings nicht katalytisch aktiven Ru- und Os-Komplexen gestützt.^[28] Mit einer zufällig entstehenden Kalium-spezifischen Bindungstasche lässt sich auch die be-

obachtete Reihenfolge bei der Beschleunigung ($K > Na \sim Rb > Li$) erklären. Nur aufgrund der Lewis-Acidität würde man die Abfolge $Li > Na > K > Rb$ erwarten. Interessanterweise lieferten die Experimente unter Zusatz von Kronenether für die 1/*t*BuOK-katalysierten Hydrierungen ein weniger deutliches Bild als im Fall von 1/DBU/KBAF (Einträge 2 und 3 in Tabelle 1). Möglicherweise wird im ersten Fall K^+ nicht nur komplexiert, sondern auch die Aggregation und Ionenpaarbildung von *t*BuOK^[29] aufgehoben, was eine erhöhte Basizität von *t*BuOK und somit eine geringere Abnahme des H_2 -Verbrauchs zur Folge hätte. Im zweiten Fall würde letzteres keine Rolle spielen.

Ein Mechanismus, bei dem zwei Metallzentren kooperativ agieren, erinnert an die von Floriani et al. untersuchten Dimetallintermediate in der Alkylierung von Ketonen und in der CO_2 -Fixierung.^[30] Ähnlichkeiten weisen auch die von Uhlig et al. studierten Kreuzkupplungen von Grignard-Reagentien mit Acylchloriden in Gegenwart von Übergangsmetallchelaten^[31] und der „Flickflack“-Mechanismus der anionischen Koordinationspolymerisation von Epoxiden mit Zink- und Aluminiumkatalysatoren auf.^[32] Die vermutlich interessanteste Parallele zeigt sich zwischen dem Schlüsselschritt des Hydridtransfers (Schritt k in Schema 1) und dem entsprechenden Schritt in der asymmetrischen katalytischen Reduktion von Ketonen durch $BH_3 \cdot THF$ in Gegenwart chiraler Oxazaborolidinkatalysatoren, die von Corey et al.^[33] zusammenfassend dargestellt wurde, und in anderen Reduktionen mit komplexen Metallhydriden.^[34] Der wichtigste Unterschied ist, dass der hier beschriebene Ru-Katalysator sowohl H_2 spalten, als auch ein effizienter Hydriddonor sein kann.

Durch Verwendung einer neutralen Base und eines in 2-Propanol löslichen Alkalimetallsalzes, dessen Anion nicht koordiniert, konnte der Einfluss der Base von demjenigen des Kations getrennt werden. Die überraschende Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit der katalytischen Hydrierung mit **1** vom Vorliegen eines Alkalimetallkations legt einen Mechanismus nahe, in dem eine zufällig vorhandene Bindungstasche für das Kation eine verstärkte Spaltung des gebundenen Wasserstoffmoleküls zur Folge hat. Die daraus resultierende Beschleunigung der direkten Hydrierung gegenüber der Transferhydrierung bewirkt die bemerkenswerte Aktivität des Katalysators **1**. Weiterführende Arbeiten zur Aufklärung des Mechanismus werden derzeit durchgeführt.

Eingegangen am 16. Mai 2001 [Z17117]

- [1] Übersichten: R. Noyori, T. Okhuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 41; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40; R. Noyori, T. Okhuma, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1493.
- [2] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [3] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.
- [4] T. Ohta, S. Nakahara, Y. Shigemura, K. Hattori, I. Furukawa, *Chem. Lett.* **1998**, 491; Y. Jiang, Q. Jiang, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3817; J. X. Gao, P. P. Xu, X. D. Yi, C. B. Yang, H. Zhang, S. H. Cheng, H. L. Wan, K. R. Tsai, T. Ikariya, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *147*, 105; E. Mizushima, H. Ohi, M. Yamaguchi, T. Yamagishi, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *149*, 43; D. G. I. Petra, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leewen, K. Goubitz, A. M. Van Loon, J. G. de Vries, H. E.

- Schoemaker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2335; D. Alonso, S. J. M. Nordin, P. Roth, T. Tarnai, P. G. Andersson, M. Thommen, U. Pittelkow, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3316; J. X. Gao, H. Zhang, X. D. Yi, P. P. Xu, C. L. Tang, H. L. Wan, K. R. Tsai, T. Ikariya, *Chirality* **2000**, 12, 383; P. Braunstein, F. Naud, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Chem. Commun.* **2000**, 897.
- [5] CE Instruments GC8000 TOP, 30 m × 0.25 mm Supelco-beta-DEX-120-Säule, Injektortemperatur 200 °C, FID-Detektortemperatur 250 °C.
- [6] Bei einem angenommenen Reaktorvolumen von ca. 20 mL gilt beispielsweise, dass ein Abfall von 1.3 bar in 30 min einer TOF von 700 h⁻¹ entspricht.
- [7] T. H. Lowry, K. H. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Harper & Row, New York, **1981**, S. 266.
- [8] G. Häfelinger, F. K. H. Kuske in *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1991**, Kap. 1.
- [9] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5952; J. Halpern, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 133; J. Halpern, *Science* **1982**, 217, 401; B. Bosnich, N. K. Roberts, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, 196, 337; J. M. Brown, P. A. Chaloner, D. Parker, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, 196, 355; H. B. Kagan, *Asymmetric Synth.* **1985**, 5, 1; K. E. Koenig, *Asymmetric Synth.* **1985**, 5, 71; J. M. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 25.
- [10] J. A. Kenny, K. Versluis, A. J. R. Heck, T. Walsgrove, M. Wills, *Chem. Commun.* **2000**, 99.
- [11] D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9580.
- [12] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1466.
- [13] T. Okhuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2675.
- [14] P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 121, 155.
- [15] D. Evans, J. Osborn, J. A. Jardine, G. Wilkinson, *Nature* **1965**, 208, 1203; P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143.
- [16] E. Fache, C. Santini, F. Senocq, J. M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1992**, 72, 337.
- [17] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, Jr., *Chem. Rev.* **1993**, 93, 913.
- [18] Der pK_a-Wert von 17.6 in Acetonitril (M. S. Chinn, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5865) wurde für Wasser um -12.5 korrigiert.
- [19] G. Jia, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1992**, 11, 161. Der pK_a-Wert wurde mithilfe von Gleichgewichtsmessungen in THF bestimmt und für Wasser korrigiert.
- [20] E. P. Capellani, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, M. R. Steele, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4437.
- [21] E. Rocchini, A. Mezzetti, H. Rüegger, U. Burkhardt, V. Gramlich, A. Del Zotto, P. Martinuzzi, P. Rigo, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 711; T. A. Luther, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 127.
- [22] R. T. Hembre, S. McQueen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2141.
- [23] E. M. Arnett, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1963**, 1, 223.
- [24] Eine Verstärkung des Säurecharakters von gebundenen Aminen wurde auch in Amminruthenium- und -osmium-Komplexen der Oxidationsstufe +II oder +III beobachtet: G. Navon, D. Waysbort, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1410; J. D. Buhr, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2425; P. Bernhard, A. M. Sargeson, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2754; F. S. Nunes, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3116; P. Bernhard, D. J. Bull, H. B. Bürgi, P. Osvath, A. Raselli, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2804.
- [25] Für den Fall sehr hoher S/C-Verhältnisse ist die Bedingung, dass das Rutheniumamid deprotoniert bleibt, vermutlich der Grund für den erforderlichen hohen molaren Überschuss an Base. Denn als Folge der Konzentrationsabhängigkeit des Protonentransfergleichgewichts sind bei einer Katalysatorkonzentration von 1 µM 10000 Äquiv. Base nötig.
- [26] In Lösungsmitteln, die nicht selbst als Hydridendonoren fungieren können, kann die H₂-Spaltung auch ohne Alkalimetallkationen beobachtet werden, da keine Konkurrenzreaktion möglich ist. So reduzieren Morris' Ru-Dihydride Ketone mit H₂ in Benzol. K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, 19, 2655.
- [27] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303; G. W. Gokel, S. L. De Wall, E. S. Meadows, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2967.
- [28] G. P. Pez, R. A. Grey, J. Corsi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7528; J. C. Huffman, M. A. Green, S. L. Kaiser, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5111.
- [29] J. Zavada, M. Pankova, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1978**, 43, 1080.
- [30] A. A. Isse, A. Gennaro, E. Vianello, C. Floriani, *J. Mol. Catal.* **1991**, 70, 197; E. Gallo, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2178.
- [31] M. Döring, E. Uhlig, L. Dahlenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 578, 58; M. Döring, H. Görls, E. Uhlig, K. Brodersen, L. Dahlenburg, A. Wolski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 614, 65.
- [32] S. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* **1988**, 13, 63; Y. Watanabe, T. Yasuda, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1992**, 25, 1396.
- [33] E. J. Corey, C. L. Helal, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986.
- [34] J. J. Brunet, L. Mordenti, P. Caubere, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4804; Y. Fort, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6051.

Bioreduktion von AuCl₄⁻-Ionen zu Au-Nanopartikeln durch eine *Verticillium*-Pilzart*

Priyabrata Mukherjee, Absar Ahmad, Deendayal Mandal, Satyajyoti Senapati, Sudhakar R. Sainkar, Mohammad I. Khan, R. Ramani, Renu Parischa, P. V. Ajayakumar, Mansoor Alam, Murali Sastry* und Rajiv Kumar*

Die Nanotechnologie umfasst die Synthese von im Nanobereich strukturierten Stoffen, das Verständnis und die Anwendung ihrer ungewöhnlichen physikochemischen und


[*] Dr. M. Sastry, Dr. S. R. Sainkar, Dr. R. Parischa
Materials Chemistry Division
National Chemical Laboratory
Pune, 411 008 (Indien)
Fax: (+91)20-5893-952/5893-044
E-mail: sastry@ems.ncl.res.in

Dr. R. Kumar, Dr. P. Mukherjee, D. Mandal, S. Senapati
Catalysis Division
National Chemical Laboratory
Pune, 411 008 (Indien)
Fax: (+91)20-5893-761
E-mail: rajiv@cata.ncl.res.in

Dr. A. Ahmad, Dr. M. I. Khan
Biochemical Sciences Division
National Chemical Laboratory
Pune, 411 008 (Indien)

R. Ramani
Department of Pathology
Armed Forces Medical College
Pune, 411 001 (Indien)
P. V. Ajayakumar, Dr. M. Alam
Department of Microbiology and Plant Pathology
Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants, P.O. CIMAP
Lucknow, 226 015 (Indien)

[**] D.M. and S.S. danken dem Council of Scientific and Industrial Research (CSIR) der indischen Regierung für finanzielle Unterstützung.

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