

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signalseparationen der aus den Auxiliaren **1b-f** und DL-Alanin erhaltenen diastereomeren Komplexe **3**.

Auxiliar	1c	1d	1b	1e	1f [b]
$\Delta\delta$ [Hz] [a]	22.4	14.0	10.8	8.2	7.0

[a] Separation der CH_3 -Signale des Alaninrestes bei 400 MHz. [b] Erhalten aus (*R*)-1,2-Diaminopropan [19].

Das Enantiomerenverhältnis von chiralen α - und β -Aminosäuren lässt sich also auf einfache Weise bestimmen: Die ungeschützte Aminosäure wird zu einer wäßrigen Lösung der optisch aktiven Palladiumverbindung **1** gegeben und die resultierende Diastereomerenmischung direkt ^1H - oder ^{13}C -NMR-spektroskopisch analysiert. Die NMR-Linienbreiten der Komplexe **3** sind – im Unterschied zu den mit paramagnetischen Lanthanoidenshiftreagentien gemessenen – in allen untersuchten Fällen kleiner als 1 Hz. Weitere Auxiliare vom Typ **1** werden gegenwärtig im Hinblick auf größere NMR-Signalseparationen untersucht. Noch größere Signalseparationen wurden mit der C_2 -chiralen Verbindung **1a** mit (*R*)-NHCH(CH₃)C₆H₅ statt NH₂ für die Protonen der Methylgruppe in D,L-Alanin erhalten (98 Hz, bei 400 MHz).

Experimentelles

Die chiralen Diamine [18] wurden mit [K₂PdCl₄] zum entsprechenden [Pd(diamin)Cl₂]-Komplex [21] umgesetzt. 0.02 mmol [Pd(diamin)Cl₂] und 0.04 mmol AgNO₃ wurden in 1 mL D₂O suspendiert und 30 min gerührt. Nach Zentrifugieren des ausgefallenen AgCl erhielt man eine klare, gelbe Lösung von [Pd(diamin)-(D₂O)₂(NO₃)₂] **1**, die bei Raumtemperatur mehrere Monate stabil war [16]. 0.017 mmol der freien Aminosäure und 0.015 mmol NaOD wurden hinzugegeben, die Mischung bis zum vollständigen Lösen der Aminosäure gerührt (1 bis 10 min) und anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Für die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen waren die Konzentrationen der Reaktanten etwa 15mal höher (ca. 0.3 M; dies entspricht der Obergrenze der Löslichkeit von **1b**, **1d** und **1e**).

Eingegangen am 15. Dezember 1995 [Z 8648]

Stichworte: Aminosäuren · Chirale Auxiliare · NMR-Spektroskopie · Palladiumverbindungen

- [1] a) R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active α -Amino Acids*, Pergamon, Oxford, 1989; b) J. Mulzer, H. J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H. U. Reissig, *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim, 1991, S. 300.
- [2] J. Kamphuis, W. H. J. Boesten, B. Kaptein, H. F. M. Hermes, T. Sonke, Q. B. Broxterman, W. J. J. van den Tweel, H. E. Schoemaker in *Chirality in Industry* (Hrsg.: A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, 1992, S. 187.
- [3] J. W. Scott, *Top. Stereochem.* 1989, 19, 209.
- [4] Übersichtsartikel zur NMR-spektroskopischen Enantiomerenanalytik von chiralen organischen Verbindungen (einschließlich Aminosäuren): a) D. Parker, *Chem. Rev.* 1991, 91, 1441; b) R. Hulst, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1995, 114, 115.
- [5] a) W. H. Kruijzinga, J. Bolder, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 1826; b) W. Breuer, I. Ugi, *J. Chem. Res. Miniprint* 1982, 2901.
- [6] a) R. Hulst, R. W. J. Zijlstra, N. Koen de Vries, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* 1994, 5, 1701; b) R. Hulst, N. Koen de Vries, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1092.
- [7] a) K. Kabuto, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1984, 316; b) R. Hulst, N. K. de Vries, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 7453; c) J. Kido, Y. Okamoto, H. G. Brittain, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1412; d) J. A. Peters, C. A. M. Vijverberg, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 3141.
- [8] E. Gil-Av, B. Feibush, R. Charles-Sigler, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1009.
- [9] V. Schurig, *Asymmetric Synth.* 1983, 1, 59.
- [10] M. Lobell, M. P. Schneider, *J. Chromatogr.* 1993, 633, 287.
- [11] a) V. Davanakov, Y. Zolototarev, A. Kurganov, *J. Liq. Chromatography* 1979, 2, 1191; b) W. H. Pirkle, *Asymmetric Synth.* 1983, 1, 87.
- [12] a) T. Shinbo, T. Yamaguchi, K. Nishimura, M. Sugiyama, *J. Chromatograph.* 1987, 405, 145; b) A. Shibukawa, T. Nakagawa in *Chiral Separations by HPLC* (Hrsg.: A. M. Krstulovic), Wiley, 1989, S. 476.
- [13] H. J. Issaq, K. C. Chan, *Electrophoresis* 1995, 16, 467.
- [14] NMR-Analyse von chiralen Aminophosphonsäuren mit [K₂PdCl₄]: Z. Głowacki, M. Topolski, E. Matczak-Jon, M. Hoffmann, *Magn. Res. Chem.* 1989, 27, 922.

- [15] M. C. Lim, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 726.
- [16] M. C. Lim, R. B. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976, 38, 1911.
- [17] T. G. Appleton, A. J. Bailey, D. R. Bedgood, Jr., J. R. Hall, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 217.
- [18] (1*R*,2*R*)-1,2-Diphenylethylenediamin und (1*R*,2*R*)-1,2-Diaminocyclohexan wurden von Fluka, Buchs (Schweiz), bezogen. (R)-1,2-Diaminopropan wurde nach Lit. [19] und (2*S*,3*S*)-2,3-Diaminobutan aus (2*R*,3*R*)-2,3-Butandiol hergestellt [22]. (2*R*,3*R*)-2,3-Diamino-1,1,4,4-tetra-deuterio-1,4-dimethoxybutan wurde ausgehend von (2*R*,3*R*)-Dimethyltartrataacetond auf die gleiche Weise wie die nichtdeuterierte Verbindung erhalten [23] (Gesamtausbeute über sechs Stufen 21 %): ^1H -NMR (Bishydrochlorid, [D₆]DMSO): δ = 8.74 (s, 6H, 2NH₃), 3.67 (s, 2H, CH), 3.53 (s, 6H, 2OCH₃); ^{13}C [^1H]-NMR ([D₆]DMSO): δ = 66.1 (quint., CD₂; J(C,D) = 22 Hz), 58.5 (OCH₃), 49.8 (CH).
- [19] F. P. Dwyer, F. L. Grawan, A. Shulman, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 290.
- [20] N. N. Chernova, V. V. Strukov, G. B. Avetikyan, V. N. Chernozhkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 1980, 25, 872.
- [21] B. J. McCornick E. N. Jaynes, Jr., R. I. Kaplan, *Inorg. Synth.* 1972, 13, 216.
- [22] S. Y. M. Chooi, P.-H. Leung, S.-C. Ng, G. H. Quek, K. Y. Sim, *Tetrahedron: Asymmetry* 1991, 2, 981.
- [23] D. Seebach, H. O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* 1977, 60, 301.

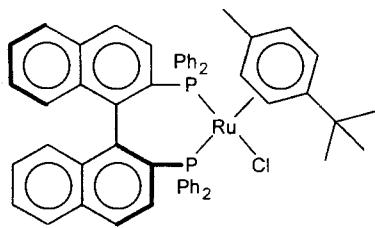
Chirale, katalytisch aktive Membranen**

Ivo F. J. Vankelecom*, Diedrik Tas, Rudy F. Parton, Valérie Van de Vyver und Pierre A. Jacobs

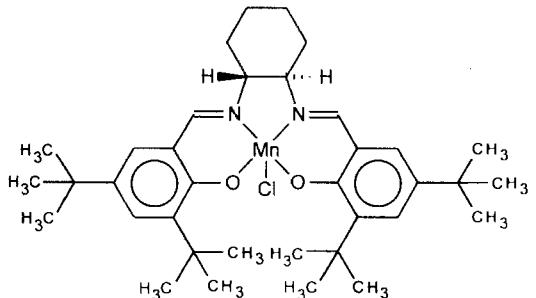
Die einfache Abtrennung von Festphasenkatalysatoren vom Reaktionsmedium ist einer der Hauptvorteile dieser heterogenen Katalysatoren und eine notwendige Voraussetzung für deren Regenerierung. Mit Blick auf die sehr hohen Kosten der meisten chiralen homogenen Katalysatoren ist deren „Heterogenisierung“ ein lohnendes Ziel. Unter diesen Katalysatoren sind chirale Metallkomplexe die wichtigste Klasse^[1]. Typische Beispiele sind der Ru-BINAP-Komplex [2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl](*p*-cymol)rutheniumchlorid^[2] **1** und der Jacobsen-Katalysator *N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexandiaminmanganchlorid^[3] **2**, die Hydrierungen bzw. Epoxidierungen katalysieren. Für den Jacobsen-Katalysator **2** ist weder eine erfolgreiche Methode zur Heterogenisierung bekannt, noch scheint er regenerierbar zu sein. Lediglich bei der enantioselektiven Ringöffnung von Epoxiden konnte ein homogener chromhaltiger Jacobsen-Katalysator fünfmal regeneriert und wiederverwendet werden^[4]. Allerdings werden in dieser Reaktion keine Oxidantien eingesetzt und so der oxidative Abbau der Salen-Komplexe, eine der Hauptursachen ihrer Desaktivierung, vermieden. Für BINAP-Katalysatoren wurde lediglich die Verwendung in einem Dreiphasensystem aus einem festen Träger, Ethylenglycol, in dem der sulfonierte Komplex gelöst ist, und einer das Substrat enthaltenden, mit Ethylen-glycol nicht mischbaren flüssigen Phase beschrieben^[5]. Wir berichten hier über Synthese, Untersuchungen zur Katalyse und

[*] Dr. I. F. J. Vankelecom, D. Tas, Dr. R. F. Parton, V. Van de Vyver, Prof. P. A. Jacobs
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse
Katholieke Universiteit
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Leuven (Belgien)
Telefax: Int. +16/321998
E-mail: ivo.vankelecom@agr.kuleuven.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde von der belgischen Regierung (IUAP-PAI-Grant für Supramolekulare Katalyse) gefördert. I. F. J. V. dankt der Katholieke Universiteit Leuven für ein Postdoktorandenstipendium, und D. T. sowie R. F. P. danken dem National Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (N. F. W. O.) für Stipendien.



1



2

Regenerierung von heterogenen, chiralen Katalysatoren unter Verwendung einer neuen, vielseitigen und allgemein anwendbaren Methode zur Komplex-Immobilisierung. Die chiralen BINAP- und Schiff-Base-Komplexe **1** bzw. **2** wurden in einer elastomerartigen Polydimethylsiloxan(PDMS)-Membran eingeschlossen. In beiden Fällen wurde eine perfekt regenerierbare, katalytische Membran erhalten, die im Vergleich zum homogenen Katalysator im wesentlichen unveränderte katalytische Aktivität, Produkt- und Enantioselektivität aufwies. Anders als bisher beschriebene Festphasenkatalysatoren, bei denen die Komplexe durch elektrostatische Wechselwirkungen^[6], kovalente^[7] oder koordinative Bindungen^[8] immobilisiert wurden, ist der Komplex in unserem Fall lediglich infolge sterischer Minderung in das Polymer eingeschlossen. Bei der Epoxidierung wird die bimolekulare Oxidation zwischen katalytisch aktiven Jacobsen-Katalysatoren durch die verringerte Diffusion der in der Membranmatrix immobilisierten Komplexe verhindert.

Die Komplexe **1** und **2** wurden in ein PDMS-Membran eingeschlossen (siehe *Experimentelles*) und die erhaltenen katalytischen Membranen in der Hydrierung von Methylacetyletat bzw. in der Epoxidierung von Olefinen getestet.

Die Ergebnisse mit freiem und mit in der Membran eingeschlossenen Jacobsen-Katalysator sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die unter homogenen Bedingungen erhaltenen Ergeb-

Tabelle 1. Epoxidierung von Olefinen mit NaOCl bei 4 °C mit dem in PDMS eingeschlossenen (*S,S*)-Salen-Komplex **2**.

Nr. Olefin	x [%] [a]	s [%] [b]	TOF [c]	ee [%] [d]
1 Styrol [e]	78	100	0.0406	57
2 Styrol	84	80	0.0438	52
3 Styrol [f]	84	80	0.0438	52
4 Styrol [g]	84	80	0.0438	52
5 <i>trans</i> -β-Methylstyrol [e]	17	77	0.0088	20
6 <i>trans</i> -β-Methylstyrol	13	80	0.0067	18
7 <i>trans</i> -β-Methylstyrol [f]	13	80	0.0067	18
8 <i>cis,cis</i> -1,3-Cyclooctadien	5	64	0.0026	50
9 <i>cis,cis</i> -1,3-Cyclooctadien [h]	8	71	0.0042	50
10 <i>trans</i> -β-Methylstyrol [i]	13	80	0.0065	18

[a] Umsatz nach 8 h. [b] Produktselektivität Epoxid/Aldehyd. [c] Turnoverfrequenz [min^{-1}], bezogen auf Umsatz nach 8 h. [d] Enantiomerenüberschüsse wurden gaschromatographisch an einer Chiraldex-G-TA-Säule (Alltech) mit γ -Cyclodextrin als aktiver Phase bestimmt. [e] Vergleichsexperiment unter homogenen Bedingungen. [f] Nach einer Regenerierung durch Waschen mit Aceton und Lufttrocknung der Membran bei 60 °C. [g] Nach einer zweiten Regenerierung der Membran. [h] Mit (*R,R*)-Salen-Komplex. [i] Verwendung einer Membran von 0.4 mm Dicke.

nisse stimmen hinsichtlich der Aktivität, Produkt- und Enantioselektivität sehr gut mit Literaturwerten überein (Nr. 1 und 5)^[3, 9 – 13]. Für die katalytisch aktiven Membranen wurden sehr ähnliche Werte bestimmt (Nr. 2 und 6), sieht man von der verringerten Selektivität bei der Reaktion mit Styrol ab, die auf die Bildung von Phenylacetaldehyd und 1-Phenyl-1,2-ethanol – vermutlich an den Membrankanten – zurückzuführen ist. Mit dem (*R,R*)-Salen-Komplex wurden die gleichen Enantiomerenüberschüsse erhalten wie mit dem (*S,S*)-Komplex (Nr. 8 und 9). Die Membranen können durch einen einfachen Waschvorgang regeneriert werden (Nr. 3, 4 und 7). Die Reaktionsmischung wurde von den organischen Komponenten befreit und der in Wasser gelöste Rückstand durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht. Hierbei wurden bei einem Gesamtgehalt an Mangan in der Ausgangsmembran von 112 ppm mit 1.2 und 0.8 ppm bei der Epoxidierung von Cyclooctadien bzw. Styrol vernachlässigbare Konzentrationen an Mangan in der Lösung bestimmt. Die Diffusion innerhalb der Membran ist als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der katalytischen Reaktion wenig wahrscheinlich, da die Resultate der Katalyseexperimente nicht merklich mit der Schichtdicke der Membran variieren (Nr. 6 und 10). Es sollte betont werden, dass der homogen vorliegende Komplex die Epoxidierung von *cis*-Alkenen weitaus besser katalysiert als die von *trans*-Alkenen und die *cis*-Alkene mit hohen ee-Werten liefert. Erste Arbeiten ergaben, dass dies auch für die entsprechende chirale, katalytisch aktive Membran gilt.

Als Testreaktion für den in der Membran immobilisierten Ru-BINAP-Komplex wurde die Hydrierung von Methylacetyletat gewählt. Bis vor kurzem war die katalytische asymmetrische Hydrierung von Ketonen durch geringe Aktivität und/oder niedrige Enantioselektivität gekennzeichnet. Die von Noyori und Mitarbeitern entwickelte, sehr effiziente enantioselektive Hydrierung von β -Ketoestern (> 98% ee) mit Ru^{II}-BINAP-Komplexen eröffnet Möglichkeiten zur Herstellung von funktionalisierten Alkoholen mit präparativ nutzbaren Enantiomerenüberschüssen^[14, 15]. Im Hinblick darauf, dass die Regenerierung des teuren Katalysators sehr kompliziert ist, haben wir einen in einer Membran immobilisierten Ru-BINAP-Komplex für die Hydrierung von Methylacetat getestet (Tabelle 2). Der Komplex wird nicht aus dem Polymer ausgewaschen; der Rutheniumgehalt der Reaktionslösung lag unterhalb der Nachweisgrenze der AAS (0.16 ppm) und der Auswaschungsgrad damit unter 0.2 %. In Übereinstimmung mit früheren Befunden^[5] sind die Katalysatoraktivität mit Wasser als Lösungsmittel sehr gering und die Enantioselektivität sehr niedrig (Nr. 1); mit Ethylenglycol, Polyethylenglycol und Glycerin wurden bessere Ergebnisse erzielt (Nr. 2–4). Eine weitere Umsatzsteigerung wurde – bei einem nur geringen Verlust an Enantioselektivität und ebenfalls ohne Auswaschen – bei höheren Temperaturen festgestellt (Nr. 5). Nach Regenerierung der chiralen, katalytisch aktiven Membran ist deren katalytische Effizienz nahezu unverändert (Nr. 6).

Tabelle 2. Hydrierung von Methylacetyletat mit dem in PDMS immobilisierten Ru-(*S*)-BINAP-Katalysator **1** (Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit).

Nr.	Lösungsmittel	T [°C]	TOF [a]	ee [%]
1	Wasser	60	0.03	22
2	Ethylenglycol	60	0.16	61
3	Polyethylenglycol	60	0.16	70
4	Glycerin	60	0.09	63
5	Glycerin	80	0.17	61
6	Glycerin [b]	80	0.15	60

[a] Turnoversfrequenz [min^{-1}], bezogen auf Umsatz nach 48 h. [b] Nach Regenerierung durch Lufttrocknung bei 60 °C.

Ein neuer, vielseitiger und allgemeiner Weg zur Immobilisierung von Komplexen wurde aufgezeigt, der auf eine Vielzahl von Katalysatoren angewendet werden kann. Die Methode ist besonders für chirale Katalysatoren von Interesse, da die chirale Information bei Einschluß in ein dichtes Polymer erhalten bleibt, ohne daß zusätzliche chemische Bindungen gebildet werden. Die chiralen, katalytisch aktiven Membranen verhalten sich über einen weiten Bereich von Reaktionsbedingungen wie heterogene Katalysatoren und weisen gute bis exzellente Aktivitäten und Enantioselektivitäten bei Hydrierungen wie auch partiellen Oxidationen auf. Klar ist, daß das beschriebene Zweiphasensystem vielseitiger anwendbar ist als jedes Dreiphasensystem^[5]. Die Verbesserung der Aktivität durch Variation der Membrandicke, des Quervernetzungsgrades und der Art der funktionellen Gruppen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Experimentelles

Immobilisierung der chiralen Komplexe **1** und **2** durch Einschluß in eine PDMS-Membran: Das Präpolymer RTV-615A (lineare Polydimethylsiloxanketten mit endständigen Vinylgruppen) und der Vernetzer RTV-615B (lineare Polydimethylsiloxanketten mit mehreren Hydridgruppen; General Electric) wurden im Gewichtsverhältnis 10/1 in Chloroform gelöst (20 Vol.-%) und die Lösung bei 70 °C 1 h gerührt. Anschließend wurden **1** oder **2** (Aldrich) zugegeben (0.5 bzw. 2 Gew.-%) und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand 1 h bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Mit **1** wurden die Schritte unter Stickstoff durchgeführt. Die durchschnittliche Dicke der Katalystormembranen mit **1** oder **2** betrug 0.2 mm, dies entspricht einer Belegung von ca. 0.108 bzw. 0.629 μmol cm⁻². Vor ihrer Verwendung wurden die katalytisch aktiven Membranen mit Toluol gewaschen.

Die Hydrierung von Methylacetylacetat (MAA) (Molverhältnis MAA/Katalysator/Lösungsmittel 5000/1/40000) mit im Polymer eingeschlossenen **1** wurde in einem modifizierten 100-mL-Parr-Autoklaven mit turbinenartigem Rührer bei 600 U min⁻¹ durchgeführt. Der Wasserstoff wurde direkt unterhalb der Turbine mit

einem Druck von 6 MPa bei 60 °C eingelassen. Die Membran wurde dabei zwischen Turbine und Gasauslaß platziert, um einen optimalen Gastransfer zur Membran zu gewährleisten.

Die Epoxidierung von Olefinen wurde in einem Gegenstrom-Membran-Reaktor mit unabhängigen Strömen von Oxidans und Substrat (jeweils 0.6 Vol.-% in Heptan) an jeder Seite der Membran (Durchmesser ca. 15 cm) durchgeführt. Als Oxidans wurde eine wäßrige Lösung von Natriumhypochlorit verwendet. Das Molverhältnis Olefin/Metallkomplex/Oxidans betrug 25/1/100.

Eingegangen am 20. September 1995,
veränderte Fassung am 13. März 1996 [Z 8413]

Stichworte:

Chiralität • Katalyse • Membranen

- [1] A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby, *Chirality in Industry*, 1. Aufl., Wiley, Chichester, 1992.
- [2] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345; S. Akutagawa, *Appl. Catal.* **1995**, *128*, 171.
- [3] E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 1. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 159–202.
- [4] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897–5898.
- [5] K. T. Wan, M. E. Davis, *Nature* **1994**, *370*, 449.
- [6] D. R. Leonard, J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1917–1923.
- [7] P. Anzenbacher, V. Král, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *96*, 311–315.
- [8] P. R. Cooke, J. R. L. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1913–1923.
- [9] J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zepplin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939.
- [10] M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333–9334.
- [11] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecer, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [12] H. Alper, N. Hamel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2803–2804.
- [13] T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 185–214.
- [14] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5856–5858.
- [15] M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629–631.