

titrationen wurden bei 298 ± 0.05 K mit einem Philips PW 9527-Leitfähigkeits-Meßgerät in einer Philips PW 9550/60-Meßzelle durchgeführt.^[9]

Eingegangen am 5. August 1996 [Z 9424]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Stichworte: Alkalimetalle · Festkörperstrukturen · Kronen-
ether · NMR-Spektroskopie

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496, 7017–7036.
[2] R. M. Izatt, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085, insbesondere 1858–1867.
[3] B. G. Cox, H. Schweiger, *Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution*, Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 298–301, zit. Lit.
[4] A. Merz, A. Karl, T. Futterer, N. Stacherding, O. Schneider, J. Lex, E. Luboch, F. Biernat, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 1199–1209.
[5] Wegen einer Fehlordnung im Kristall bezüglich einer um 180° gedrehten Lage der Moleküle **1a** ist die anisotrope Verfeinerung der Struktur bislang nicht möglich. Die Strukturformel im Formelschema gibt die Form von **1a** richtig wieder. Dr. Johann Lex, unveröffentlicht.
[6] Röntgenstrukturanalysen: Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schwermatom mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung: MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet wurde auf Computern des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$, $M = 370.43$, Kristalle aus Methanol, Schmp. $64\text{--}65^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.45 \times 0.25 \times 0.22$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.786(2)$, $b = 13.332(3)$, $c = 16.713(4)$ Å, $\beta = 92.24(2)^\circ$; $V = 1956.2$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$ g cm⁻³; $F(000) = 792$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.88$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 4777 gemessene, 4138 unabhängige, 2830 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.049$, $wR2 = 0.104$, GOF (F^2) = 1.08 für 350 Parameter, Restelektronendichte 0.154 und -0.161 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{LiClO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; $M = 548.92$, Kristalle aus Tetrahydrofuran, Schmp. $194\text{--}195^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.35 \times 0.28 \times 0.25$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 15.170(3)$, $b = 9.319(2)$, $c = 19.124(4)$ Å; $V = 2703.5$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.349$ g cm⁻³; $F(000) = 1160$; $\mu_{\text{Mo}} = 1.96$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 2961 gemessene, 1576 unabhängige, 1299 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.052$, $wR2 = 0.134$, GOF (F^2) = 1.09 für 241 Parameter, Restelektronendichte 0.402 und -0.309 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $M = 550.95$, Kristalle aus Aceton/Wasser (10/1), Schmp. $182\text{--}185^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.32 \times 0.22 \times 0.20$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 14.676(4)$, $b = 9.567(2)$, $c = 19.608(6)$ Å; $V = 2753.1$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.329$ g cm⁻³; $F(000) = 1160$; $\mu_{\text{Mo}} = 2.07$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$; 2195 gemessene, 1589 unabhängige, 1291 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.057$, $wR2 = 0.158$, GOF (F^2) = 1.13 für 236 Parameter, Restelektronendichte 0.450 und -0.280 e Å⁻³. (Die Wasserstoffatome im CH_3COCH_3 sind fehlgeordnet). – Kristallstrukturdaten von **4**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{KClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $M = 567.06$, Kristalle aus Aceton/Wasser (1/10), Schmp. $168\text{--}170^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.25 \times 0.22 \times 0.20$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 14.472(3)$, $b = 9.648(2)$, $c = 20.173(4)$ Å; $V = 2816.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.337$ g cm⁻³; $F(000) = 1192$; $\mu_{\text{Mo}} = 3.35$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 1751 gemessene, 1639 unabhängige, 1395 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.039$, $wR2 = 0.118$, GOF (F^2) = 0.834 für 258 Parameter, Restelektronendichte 0.200 und -0.323 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von **5**: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5 \cdot \text{RbClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$; $M = 613.43$, Kristalle aus Aceton/Wasser (1/1), Schmp. $80\text{--}90^\circ\text{C}$; Kristallabmessungen $0.25 \times 0.22 \times 0.20$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$, $a = 14.490(3)$, $b = 9.622(2)$, $c = 20.412(4)$ Å; $V = 2845.9$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.432$ g cm⁻³; $F(000) = 1264$; $\mu_{\text{Mo}} = 18.85$ cm⁻¹; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 1645 gemessene, 1631 unabhängige, 1298 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.039$, $wR2 = 0.095$, GOF (F^2) = 1.11 für 350 Parameter, Restelektronendichte 0.341 und -0.303 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-153 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. +12 23/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

[7] Siehe z.B. im Kristall: P. R. Mallinson, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1818–1823; in Lösung: D. Live, S. I. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3769–3778.

[8] **1** behält auch in Komplexen mit primären organischen Ammoniumsalzen die gleiche Konformation bei; das *cis*-Epoxid von **1** bildet analoge Komplexe: A. Merz, T. Futterer, J. Lex – unveröffentlicht.

[9] Zur Methode siehe: Y. Takeda in *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), Marcel Dekker, New York, **1990**, 133–178. Die experimentellen Einzelheiten werden gesondert publiziert. H. Inerowicz et al., Technische Universität Gdansk.

[10] Daten für $\lg K_{\text{ass}}$ für den Na-Komplex von Dibenzo[18]kronen-6 zum Vergleich mit anderen Lösungsmitteln: 6.70 (CH_3NO_2), [13] 5.20 (CH_2Cl_2), [2] 4.37 (CH_3OH), [2] vgl. auch Lit. [13].

[11] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**.

[12] W. Rosen, D. Busch, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 262–265; H.-J. Drexler, H. Reinke, H.-J. Holdt, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 807–814.

[13] M. K. Amini, M. Shamsipur, *Inorg. Chem. Acta* **1991**, *183*, 65–69.

[14] M. Shamsipur, A. I. Popov, *J. Chem. Phys.* **1988**, *92*, 147–151.

Ein azentrisches, dreidimensionales Koordinationspolymer: Synthese und Struktur von $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4^{**}$

Steven W. Keller*

Das Kristall-Engineering,^[1] ein aufstrebendes Gebiet, hat das intelligente Design ausgedehnter Festkörper durch die Verknüpfung molekularer Bausteine mit spezifischer Funktionalität und Geometrie zum Ziel. Moleküle, die beim Lösen in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur intakt bleiben, könnten in vorhersagbarer Weise aggregieren und so eine Vielzahl metastabiler Strukturen bilden, die in der Katalyse, der nichtlinearen Optik und in der Molekularelektronik angewendet werden könnten.

Erste Erfolge wurden mit nichtkovalenten intermolekularen Wechselwirkungen wie der elektrostatischen Anziehung^[2] und der Wasserstoffbrückenbindung erzielt.^[3] Die Arbeiten von Fischer et al. mit metallorganischen Einheiten^[4] ergaben, daß mit kovalenten Bindungen eine zusätzliche Richtungskontrolle und größere Bindungsstärke möglich sind; so wurden zunehmend Metallkationen als Bausteine eingesetzt.^[1b, 5] Durch Lernen am Beispiel der Natur und Nutzen der wohldefinierten Koordinationsgeometrien an Metallzentren gelang es mehreren Arbeitsgruppen, die Strukturen einfacher Minerale wie Perovskit,^[6] Rutil^[7] und PtS^[8] nachzuahmen, indem einatomige Anionen (O^{2-} und S^{2-}) durch mehratomige, polyfunktionelle neutrale oder anionische Liganden ersetzt wurden. Selbst kompliziertere Koordinationspolymere mit großen Hohlräumen und Kanälen wurden hergestellt^[9] sowie einander durchdringende Netzwerke, die kein mineralisches Analogon aufweisen.

Silicate, einschließlich Quarz (Piezoelektrika), Tone (Ionen-austauscher für die Wasserenthärtung) und Zeolithe (heterogene Katalysatoren) bilden technologisch wichtige Minerale, die hinsichtlich des Gebiets der Koordinationspolymere nicht untersucht worden sind. Die Vielfalt der Strukturen und Eigenschaften steht im Widerspruch zur Ähnlichkeit der Bausteine dieser Materialien; die Siliciumatome sind fast ausschließlich tetraedrisch koordiniert. Die Strukturunterschiede ergeben sich daraus, daß die Tetraeder auf unterschiedliche Art zusammengefügt werden können. Charakteristisch für die Koordinationschemie des einwertigen Kupfers ist häufig eine tetraedrische Ligandenumgebung;^[10] in der Tat wurden Koordinationspolymere mit Kupfer(I)-Zentrum beschrieben, bei denen diese Koordination auch im festen Zustand erhalten ist. In früheren Bei-

[*] Prof. S. W. Keller

Department of Chemistry
University of Missouri-Columbia
Columbia, MO 65211 (USA)
Telefax: Int. + 573/882-2754
E-mail: chemsk@mizzou1.missouri.edu

[**] Ich danke Dr. C. Barnes und K. T. Holmann für ihre wertvolle Unterstützung bei der Kristallographie.

spielen waren die Metallzentren durch lineare, stabförmige^[11] oder tetraedrische Liganden^[12] verbrückt, so daß diamantartige Netzwerke mit unterschiedlichem Durchdringungsgrad gebildet wurden. In Silicaten wie Quarz und Zeolithen liegt der Si-O-M-Winkel (M = Si oder Al) mit ca. 145° zwischen denen bei linearer und tetraedrischer Anordnung. Wir beschreiben hier das Kristallwachstum und die Strukturklärung von $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4$, in dem durch einen nichtchelatisierenden, gewinkelt verbrückenden Liganden (Pyrimidin) ein azentrisches dreidimensionales Gerüst von Kupfer(I)-Zentren mit tetraedrischer Umgebung aufgebaut wird.

Einkristalle von $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4$ für eine Röntgenbeugung^[13] wurden durch langsames Eindiffundieren von Tetrahydrofuran in eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ und Pyrimidin in Nitrobenzol/Acetonitril erhalten. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Kupferzentren, die jeweils durch vier Stickstoffatome (von vier verschiedenen Pyrimidinmolekülen) verzerrt tetraedrisch koordiniert sind. Jeder der Pyrimidinliganden verbrückt zwei Kupfer(I)-Kationen; der kleinste Cu(1)-Cu(2)-Abstand liegt bei 6.02 Å. Diese zweizählige, nichtchelatisierende Koordination führt zu dem in Abbildung 1 dargestellten dreidimensionalen Gerüst. Die zu diesem Gerüst benachbarten Tetrafluorborat-Ionen sind über kurze $\text{F} \cdots \text{H}-\text{C}_{(\text{Ring})}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (2.313 Å und 2.422 Å) an diesem „verankert“.

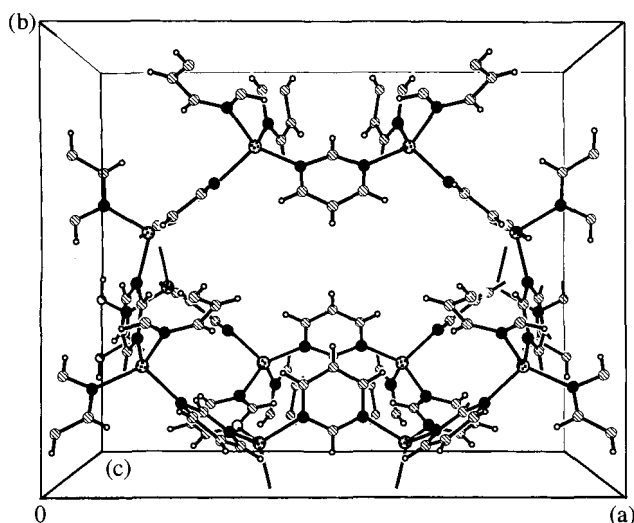


Abb. 1. Struktur der Elementarzelle von $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4$ (Blick entlang der c-Achse). Kupferatome: große gepunktete Kreise, Stickstoffatome: dunkel schattiert, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome: schraffiert bzw. weiße Kreise; die Anionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Der Aufbau dieses Koordinationspolymers läßt sich noch besser veranschaulichen, wenn man die Flächenmittelpunkte der Pyrimidinringe als Spitzen der verzerrten Tetraeder mit den Kupferatomen im Zentrum darstellt. Dieses eckenverknüpfte Netzwerk (Abb. 2a) aus Achterrings von Tetraedern, die über Viererringe miteinander verbunden sind, bildet elliptische Kanäle (senkrecht zur Papierebene). Die Struktur ist nicht mit einer der polymorphen Modifikationen von SiO_2 wie Quarz oder Cristobalit verwandt, da keine von diesen größere als Sechseringe aufweisen. Die Feldspäte (Alumosilicate, die fast 60% der Erdkruste ausmachen) enthalten tatsächlich über Viererringe verknüpfte elliptische Achterrings^[14] wenn auch mit etwas anderer Orientierung. In Abb. 2b ist eine Schicht aus der

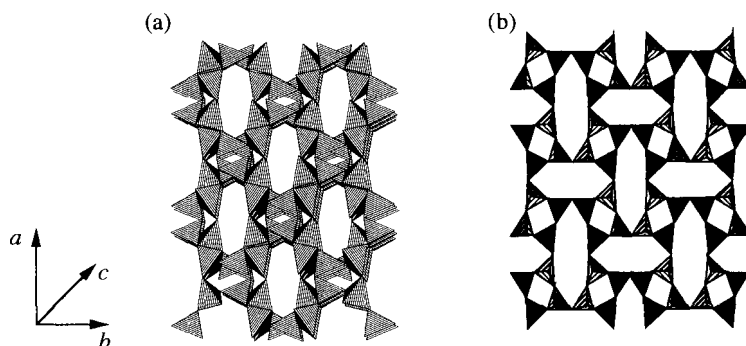


Abb. 2. a) Polyederpackungsdiagramm von $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4$. Die Flächenmittelpunkte der Pyrimidinringe sind als Spitzen der Polyeder definiert. Die Kupfer(I)-Kationen (in der Mitte jedes Tetraeders) wurden – ebenso wie die Anionen – der Übersichtlichkeit halber weggelassen. b) Ansicht der Feldspatstruktur entlang der a-Achse. Die großen Kationen (Na, K, Ca oder Ba) befinden sich in den Achterring-Hohlräumen.

Feldspatstruktur dargestellt: Benachbarte Schichten sind versetzt angeordnet, so daß die Kanäle stark verengt sind und daher kein Hohlraum vorliegt. Bei der Mehrzahl dieser Minerale ist es bei isomorpher Substitution eines Viertels der SiO_4 - durch AlO_4 -Tetraeder erforderlich, daß zum Ladungsausgleich Alkalikationen eingebaut werden (z.B. Orthoklas: KAlSi_3O_8); diese befinden sich in den Achterring-Hohlräumen (Abb. 2b). $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4$ mit einem 1:1-Verhältnis von Gerüstkationen (Kupfer(I)) zu außerhalb des Gerüsts liegenden Anionen (BF_4^-) kann daher – zumindest im topologischen Sinn – als „gefüllter“ Feldspat angesehen werden; die Bezeichnung unterstreicht das Vorliegen zusätzlicher Ionen zum Ladungsausgleich, ähnlich wie bei „gefüllten“ Quarzstrukturen (z.B. $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ und $\text{Mg}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$).^[15]

Das intrakristalline Porenvolumen kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Das Gerüst macht etwa 70% des Gesamtvolumens der Elementarzelle aus, wenn man für alle Nichtwasserstoffatome als Volumen 19 Å^3 annimmt. Zusammen mit den Anionen ist das Volumen zu 90% ausgefüllt; es bleiben also etwa 10% für fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. Durch Untersuchung der Differenz-Fourier-Peaks konnten keine definierten Moleküle erkannt werden; offenbar verhält sich das eingeschlossene Lösungsmittel in den durch das Gerüst gebildeten Hohlräumen nahezu wie eine Flüssigkeit.^[12] Durch NMR-spektroskopische Untersuchung von Einkristallen in $[\text{D}_6]$ -DMSO wurden Nitrobenzol und THF nachgewiesen (stöchiometrisches Verhältnis zu Pyrimidin etwa 1:2).

Bemerkenswert ist, daß die Raumgruppe weder chiral noch zentrosymmetrisch ist; daher könnten einige der ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Quarz wie Piezoelektrizität oder nichtlineares optisches Verhalten nachgeahmt werden. Ziel der laufenden Untersuchungen ist auch, durch Verlängerung der Spacerliganden, die die Metallzentren verbinden, das Volumen der Kanäle unter Erhaltung der azentrischen Umgebung zu vergrößern. Mit verschiedenen Anionen, die als Template fungieren (analog zu denen bei hydrothermalen Zeolithsynthesen), könnten unterschiedliche Kristallstrukturen aus identischen Bausteinen erhalten werden, indem diese auf unterschiedliche Weise verknüpft werden.

Experimentelles

Eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (0.032 g, 0.1 mmol) [16] in Nitrobenzol (3 mL) und Acetonitril (0.5 mL) wurde mit Pyrimidin (0.132 g, 1.7 mmol) versetzt. Langsames Eindiffundieren von Tetrahydrofuran führte nach einigen Tagen zur Bildung gelber nadelförmiger Kristalle.

Eingegangen am 12. August,
veränderte Fassung am 26. September 1996 [Z 9445]

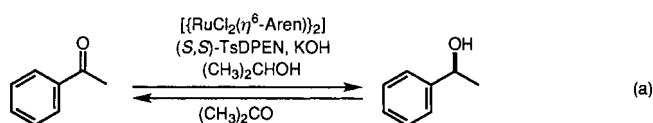
Stichworte: Kanalstrukturen • Koordinationspolymere • Kupferverbindungen • Selbstorganisation

- [1] a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989; b) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 24, 283.
- [2] a) P. J. Fagan, M. D. Ward, *Scientific American* 1992, 267, 28; b) M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1719.
- [3] a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 1990, 29, 120; b) C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 397; c) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311.
- [4] a) K. Yünlü, N. Höck, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* 1985, 97, 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 879; b) U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Sollman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harries, *Organometallics* 1992, 11, 1718.
- [5] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5932; b) *ibid.* 1990, 112, 1546; c) J. S. Moore, S. Lee, *Chem. Ind.* 1994, 556.
- [6] a) C. M. Bell, S. W. Keller, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Mater. Chem. Phys.* 1993, 35, 225; b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1895; c) F. A. Mautner, R. Cortes, L. Lezema, T. Rojo, *ibid.* 1996, 108, 96 bzw. 1996, 35, 78.
- [7] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 445.
- [8] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 762.
- [9] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10401; b) *ibid.* 1996, 118, 295; c) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhan, J. S. Moore, *Nature* 1994, 371, 591; d) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Mitchail, R. Robson, *ibid.* 1994, 369, 727; e) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1088.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988, S. 1530.
- [11] a) L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1325; b) T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1607.
- [12] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein), *ACS Symp. Series*, 1993, S. 258.
- [13] Gelbe Einkristalle von $[\text{Cu}(\text{pyrimidin})_2]\text{BF}_4 \cdot n$ Solvens wurden mit Epoxidharz in einer Glaskapillare fixiert; Datensammlung bei Raumtemperatur mit einem Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer; Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe $Cmc2_1$ mit $a = 20.417(1)$, $b = 16.598(1)$, $c = 15.912(1)$ Å, $V = 5392.3(6)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.717$ 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 Voller-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 mit SHELXL (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1994). Die Raumgruppe wurde ursprünglich aus statistischen Gründen zu $Cmc2_1$ bestimmt und die Struktur entsprechend gelöst. Mit dem Programm MISSYM (Y. LePage, *J. Appl. Cryst.* 1988, 21, 983) wurden keine weiteren Symmetrieelemente festgestellt. Alle Gerüstatome wurden vor Berücksichtigung der BF_4^- -Ionen lokalisiert und verfeinert. Allen Nichtwasserstoffatomen wurden anisotrope thermische Parameter zugeordnet. Es konnten keine definierten Moleküle in den Restelektroendichte-Peaks identifiziert werden. Nach dem gewählten Modell wurden den sechs größten Peaks ($1.0\text{--}1.2$ e Å⁻³) die Kohlenstoffatome zugeordnet; nach isotroper Verfeinerung betrug ihre Lagenbesetzung etwa 0.25, was qualitativ mit den NMR-Ergebnissen in Einklang ist. R_1 [$I > 2\sigma(I)$] = 0.0849 für 341 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405495 angefordert werden.
- [14] D. T. Griffen, *Silicate Crystal Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1992, S. 37.
- [15] a) H. Schulz, W. Hoffmann, G. M. Muchow, *Z. Krist.* 1971, 134, 1; b) H. Schulz, V. Tscherry, *Acta Cryst. B* 1972, 28, 2174.
- [16] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* 1979, 19, 90; HBF_4 (40 Gew.-%) wurde statt HPF_6 verwendet.

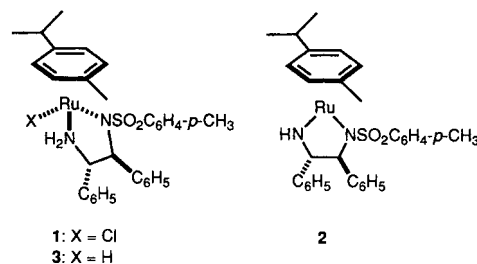
Katalysatorvorstufe, Katalysator und Zwischenstufe des Ru^{II}-katalysierten, asymmetrischen Wasserstofftransfers zwischen Alkoholen und Ketonen**

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 $[\{\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-Aren})\}_2]$, (1*S*,2*S*)-*N*-*p*-Toluolsulfonyl-1,2-diphenylethylendiamin ((1*S*,2*S*)-TsDPEN) und KOH enthält (Keton:Ru:Diamin:KOH im Verhältnis 200:1:1:2), bei 28 °C für 10 h stehen, so erhält man (*S*)-1-Phenylethanol in bis zu 97% ee und einer Ausbeute von 98% [Gl. (a)].^[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,^[1a] Dr. K.-J. Haack, Dr. S. Hashiguchi, Dr. A. Fujii, Dr. T. Ikariya
ERATO Molecular Catalysis Project
Research Development Corporation of Japan
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-03 (Japan)
Telefax: Int. + 565/48-49 09

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

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