

(d,  $^3J(\text{H,H}) = 8 \text{ Hz}$ , 1 H;  $\text{HCN-}p\text{-Ts}$ ), 5.15, 5.19, 5.43, 5.58 (je d,  $^3J(\text{H,H}) = 6 \text{ Hz}$ , 1 H;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$  in  $p\text{-Cymol}$ ), 5.29 (m, 1 H;  $\text{NHH}$ ), 6.49, 7.59 (je d,  $^3J(\text{H,H}) = 8 \text{ Hz}$ , 2 H;  $\text{CH}_{\text{aromat}}$  in  $\text{Ts}$ ), 6.9–7.3 (m, 10 H;  $p\text{-TsNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ ). Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ : C 61.88, H 6.02, N 4.66, Ru 16.80, gef.: C 61.79, H 5.94, N 4.70, Ru 16.56

Kinetische Studien: Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2-Propanol zu einer Mischung aus Aceton und 2 bei 23°C gestartet. Das Gesamtvolumen betrug 0.7 mL. Bei Verwendung einer kleinen Menge Aceton war zum Lösen von 2 zweiminütiges Behandeln mit Ultraschall nötig. Die Reaktion wurde in Fünf-Minuten-Abständen durch Bestimmung der Integrale der Methylprotonensignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt [ $\delta = 1.06$  (2-Propanol) und 2.04 (Aceton)].

Die Reaktion von  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und 2-Propanol (0.37–1.9 M) mit 2 ( $2.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde über einen Zeitraum von 60 Minuten verfolgt, wobei der Umsatz von 2-Propanol zwischen 11 und 20% lag. Die Auftragung von  $\lg$  (Anfangsgeschwindigkeit) vs.  $\lg$  [2-Propanol] $_0$  zeigt einen linearen Zusammenhang mit  $n = 1.2$  (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen als 1 angesehen). Folglich ist  $-d[2\text{-Propanol}]/dt = k_{1\text{beob}}[2\text{-Propanol}]$  mit  $k_{1\text{beob}} = 5.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 23°C. Die Reaktion von  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  und 2-Propanol (1.87 M) mit 2 ( $0.45 \times 10^{-2}$  bis  $4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde über einen Zeitraum von 60 Minuten bei einem Umsatz von 2-Propanol zwischen 6.7 und 28% verfolgt. Die Auftragung von  $\lg$  (Anfangsgeschwindigkeit) vs.  $\lg$  [2] $_0$  gab  $n = 0.8$  (innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen  $n = 1$ ). Folglich ist  $-d[2\text{-Propanol}]/dt = k_{2\text{beob}}[2]$  mit  $k_{2\text{beob}} = 4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 23°C.

Die Reaktion von Aceton (0.19–0.39 M) mit 2 ( $1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) in  $(\text{CD}_3)_2\text{CHOH}$  wurde über einen Zeitraum von fünf Minuten bei einem Umsatz von 2-Propanol von bis zu 40% verfolgt. Die Auftragung von  $\lg$  (Anfangsgeschwindigkeit) vs.  $\lg$  [Aceton] $_0$  gab  $n = 1.0$ . Folglich ist  $-d[\text{Aceton}]/dt = k_{3\text{beob}}[\text{Aceton}]$  mit  $k_{3\text{beob}} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 23°C. Die Anfangsgeschwindigkeit wurde Null bei Acetonkonzentrationen  $> 0.4 \text{ M}$  und  $-d[\text{Aceton}]/dt = k_{4\text{beob}}$  mit  $k_{4\text{beob}} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ .

Eingegangen am 8. Juli 1996 [Z 9306]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen • Chiralität • Homogene Katalyse • Hydridokomplexe • Ruthenium

- [1] a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563; b) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233–234; c) J.-X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, *15*, 1087–1089; d) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, im Druck.
- [2] S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 3.
- [3] a) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521–2522; b) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *ibid.* **1996**, *118*, 4916–4917.
- [4] J. Halpern in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1985**, Kap. 2.
- [5] a) Kristalldaten für  $1 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ ,  $M_r = 654.23$ , orange Kristalle ( $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 14.743(5)$ ,  $b = 24.525(9)$ ,  $c = 8.649(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 3127(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.86 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 263 \text{ K}$ . Von 3165 unabhängigen Reflexen wurden 2278 mit  $I > 3.00 \sigma(I)$  ( $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ) zur Strukturlösung verwendet. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden berechnet, fixiert und in die Berechnung der Strukturfaktoren miteinbezogen.  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.060$ ,  $w = (\sigma^2(F) + 0.0025 F^2)^{-1}$ . Kristalldaten für 2:  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{RuS}$ ,  $M_r = 599.75$ , tiefviolette Kristalle ( $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 13.899(5)$ ,  $b = 19.084(4)$ ,  $c = 10.672(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2830(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.58 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 243 \text{ K}$ . Von 3651 unabhängigen Reflexen wurden 2310 mit  $I > 3.00 \sigma(I)$  ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ) zur Strukturlösung verwendet. Das Wasserstoffatom an N1 konnte lokalisiert und isotrop verfeinert werden, die Positionen der übrigen Wasserstoffatome wurden berechnet, fixiert und in die Berechnung der Strukturfaktoren miteinbezogen.  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.033$ ,  $w = (\sigma^2(F) + 0.0025 F^2)^{-1}$ . Kristalldaten für  $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{RuS}$ ,  $M_r = 637.77$ , gelbe Kristalle ( $0.1 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ ), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 15.075(2)$ ,  $b = 18.821(2)$ ,  $c = 11.717(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 3324.1(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.68 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 243 \text{ K}$ . Von 4282 unabhängigen Reflexen wurden 2162 mit  $I > 3.00 \sigma(I)$  ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ) zur Strukturlösung verwendet. Die Wasserstoffatome an N1 und Ru konnten lokalisiert und isotrop verfeinert werden, die Positionen der übrigen Wasserstoffatome wurden berechnet, fixiert und in die Berechnung der Strukturfaktoren miteinbezogen.  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.067$ ,  $w = (\sigma^2(F) + 0.0025 F^2)^{-1}$ . Rigaku-AFC7R-Diffraktometer (Graphitmonochromator,  $\text{MoK}\alpha$ ). Die Strukturen wurden mit den Programmen Patty und DIRDIF94 [5b] gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-149“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033, E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk). b) P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M.

Smits, C. Smykalla, *The DIRDIF Program System, Technical Report of the Crystallographic Laboratory*, University of Nijmegen, Niederlande, **1994**.

- [6] Zur Benennung der absoluten Konfiguration: a) C. Lecomte, Y. Dusauroy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67–76; b) K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598–6599.
- [7] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2803–2812; b) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *95*, 1–40; c) M. D. Fryzuk, C. D. Montgomery, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, *10*, 467–473.
- [8] M. L. Tobe, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **1983**, *2*, 1–94.
- [9] T. J. Johnson, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2725–2726.
- [10] J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Organometallics* **1991**, *10*, 1875–1887; M. J. Burn, M. G. Fickes, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1995**, *14*, 137–150; A. Anillo, C. Barrio, S. Garcia-Granda, R. Obeso-Rosete, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1125–1130.
- [11] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2961–2964; A. K. Burrell, A. J. Steedman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2109–2110.
- [12] K. G. Caulton, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 25–41.
- [13] E. S. Shubina, N. V. Belkova, A. N. Krylov, E. V. Vorontsov, L. M. Epstein, D. G. Gusev, M. Niedermann, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1105–1112.
- [14] V. J. Sciner, Jr., D. Whittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 394–398.
- [15] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74–78.
- [16] T. Oda, R. Irie, T. Katsuki, H. Okawa, *Synlett* **1992**, 641–643.

## Kinetische Racematspaltung sekundärer Alkohole durch Ruthenium(II)-katalysierte Transferhydrierung\*\*

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

Vor kurzem wurden hochreaktive, chirale Metallkomplexe entdeckt, mit denen beachtliche Fortschritte in der katalytischen asymmetrischen Transferhydrierung erzielt werden konnten.<sup>[1–7]</sup> Insbesondere leisten  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Komplexe mit chiralen Diaminderivaten als Liganden unter Verwendung von 2-Propanol als Wasserstoffquelle die enantioselektive Reduktion prochiraler Ketone unter milden Bedingungen.<sup>[1, 3, 4]</sup> Weil diese asymmetrische Reaktion reversibel ist, hängt deren Effizienz sehr von den Redoxeigenschaften der gebildeten Alkohole<sup>[8]</sup> und darüber hinaus von der Fähigkeit des chiralen Katalysators bei der chiralen Erkennung ab. Deshalb kann für Alkohole mit einem hohen Reduktionspotential, wie 2,3-Benzo-2-cyclohexanol oder 1-Phenylethanol-Derivate mit einer Elektronendonatorgruppe, eine hohe Enantioselektivität nicht erreicht werden.<sup>[11]</sup> Gerade dieser große Schwachpunkt der ansonsten attraktiven asymmetrischen Katalyse bietet aber eine Möglichkeit zur kinetischen Racematspaltung dieser sekundären Alkohole. Jedoch kann dies nur gelingen, wenn Katalysator und Reak-

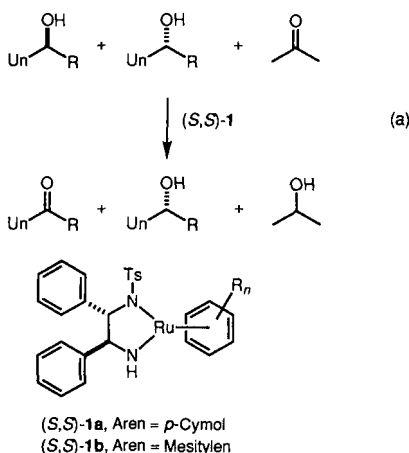
[\*] Prof. Dr. R. Noyori,<sup>[+]</sup> Dr. S. Hashiguchi, Dr. A. Fujii, Dr. K.-J. Haack, K. Matsumura, Dr. T. Ikariya  
ERATO Molecular Catalysis Project  
Research Development Corporation of Japan  
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-03 (Japan)  
Telefax: Int. +565/48-4909

[+] Ständige Adresse:  
Department of Chemistry, Nagoya University  
Chikusa, Nagoya 464-01 (Japan)  
Telefax: Int. +52/783-4177

[\*\*] Die Autoren danken Professor Masashi Yamakawa von der Kinjo Gakuin University und Professor Shin-ichi Inoue vom Aichi Institute of Technology für zahlreiche Diskussionen sowie Miekio Kunieda vom JRDC für ihre Hilfe bei den Analysen.

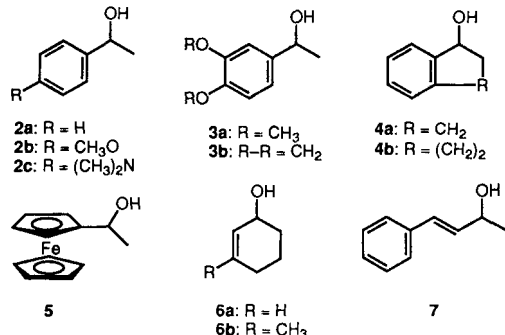
tionsbedingungen stimmen. Wir berichten hier über ein Beispiel der direkten Trennung – ohne Derivatisierung –<sup>[9]</sup> einfacher racemischer Alkohole durch eine rein chemische Methode<sup>[5c, 10–12]</sup>. Dies ist eine nützliche Ergänzung zur asymmetrischen Reduktion achiraler Ketone.<sup>[1–7]</sup>

Eine exzellente kinetische Differenzierung enantiomerer Alkohole wird mit den neuartigen, violetten Ru<sup>II</sup>-Komplexen (*S,S*)-**1**<sup>[3]</sup> (Ts = *p*-Toluolsulfonyl, siehe Schema 1) erreicht. Die kine-



Schema 1. Un = ungesättigte Gruppe.

tische Trennung in Aceton verläuft allgemein nach Gleichung (a). Wird eine 2 M Lösung von racemischen 1-Phenylethanol **2a**



in Aceton, die (*S,S*)-**1b** (Substrat/Katalysator-Molverhältnis (S/C) = 500) enthält, bei 28 °C 30 h gerührt, so wird eine 97:3-Mischung von (*R*)- und (*S*)-**2a** (94% *ee*) in 51% Ausbeute neben 49% Acetophenon erhalten. Die Verwendung von (*S,S*)-**1**, das eine einzigartige 16-Elektronen-Konfiguration hat, ist einer der Hauptgründe für den Erfolg der Reaktion, da diese unter fast neutralen Bedingungen abläuft. Zwar läßt sich durch Umsetzung des HCl-Addukts von **1**, einem 18-Elektronen-Komplex, mit KOH die katalytisch aktive Spezies *in situ* erzeugen, doch verursacht die Base, die im Überschuß vorliegt, schwerwiegende Nebenreaktionen. Dazu gehört die Aldolreaktion von Aceton, die den ansonsten gut funktionierenden Katalysezyklus hemmt.

Einige weitere Beispiele für die kinetische Trennung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die meisten der in der Tabelle aufgeführten Alkohole sind durch Reduktion des korrespondierenden Ketons mit 2-Propanol in hoher Enantiomerenreinheit nur schlecht zu erhalten.<sup>[1]</sup> Jetzt sind zahlreiche 1-Phenylethanol-Derivate **2**, die eine Elektronendonorguppe in der *para*-Po-

Tabelle 1. Kinetische Trennung von Alkoholen durch chirale Ru<sup>II</sup>-Komplexe in Aceton [a].

Substrat	Katalysator	S/C	Zeit [h]	nicht umgesetztes Substrat		
				Rückge- winnung [%]	<i>ee</i> [%]	Kon- fig. <i>k<sub>t</sub>/k<sub>s</sub></i> [b]
<b>2a</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1a</b>	500	36	50	92	<i>R</i> > 80
<b>2a</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1b</b>	500	30	51	94	<i>R</i> > 100
<b>2b</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1a</b>	500	22	47	92	<i>R</i> > 30
<b>2c</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1b</b>	500	30	44	98	<i>R</i> > 30
<b>3a</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1b</b>	500	36	47	97	<i>R</i> > 50
<b>3b</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1b</b>	500	24	47	97	<i>R</i> > 50
<b>4a</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1a</b>	500	6	46	97	<i>R</i> > 40
<b>4b</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1a</b>	500	6	49	99	<i>R</i> > 50
<b>5</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1b</b>	200	36	51	98	<i>R</i> > 100 [c]
<b>6a</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1a</b>	500	4.5	43	93	<i>R</i> 14 [c]
<b>6b</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1a</b>	500	5	46	95	<i>R</i> > 20 [c]
<b>7</b>	( <i>S,S</i> )- <b>1a</b>	500	40	49	45	<i>R</i> 4

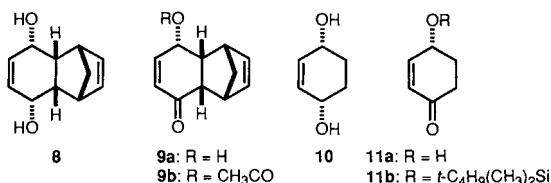
[a] Die Reaktion wurde bei 28 °C in einer 2 M Lösung des Substrats (5–10 mmol) in Aceton durchgeführt. [b] Das Verhältnis wurde, wenn nicht anders erwähnt, auf der Basis von Gesamtumsatz und Enantiomerenreinheit des rückgewonnenen Alkohols geschätzt. [c] Zur Genauigkeit wurde das Verhältnis bei einem Umsatz von 10–20% bestimmt.

sition aufweisen, erhältlich.<sup>[13]</sup> Diese Methode bietet den ersten Zugang zu **2c** in hohem Enantiomerenüberschuß.

Polyoxygenierte 1-Phenylethanol-Derivate wie **3** können unter ähnlichen Bedingungen leicht getrennt werden. Trennung von racemischem 1-Indanol **4a** oder 1-Tetralol **4b** ergab das *R*-Enantiomer mit 97–99% *ee* bei 50–55% Umsatz. 1-Ferrocenylethanol **5** wurde ebenso effektiv getrennt. Reaktion der racemischen cyclischen Allylalkohole **6a** und **6b** mit (*S,S*)-**1a** lieferte die langsam reagierenden *R*-Alkohole mit 93 bzw. 95% *ee*. Dies ist erwähnenswert, weil mit den bislang verfügbaren Methoden die Reduktion von 2-Cyclohexanon oder seiner in 3-Stellung alkylierten Derivate nicht mit hoher Enantioselektivität gelingt.<sup>[14]</sup> Die Reaktion des flexiblen Allylalkohols **7** ergab das Enantiomer nur mit mäßiger Enantioselektivität. Mit dieser Methode kann man nun cyclische allylische Alkohole effizient trennen oder mit der binap-Ru-Komplex-katalysierten Hydrierung (binap = *P,P'*-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-diyl)bis(diphenylphosphan)) erhalten,<sup>[11d]</sup> während die flexiblen allylischen Alkohole durch Trennung über die Sharpless-Epoxidierung in hohem Enantiomerenüberschuß zugänglich sind.<sup>[11a, b]</sup>

Das stereochemische Ergebnis der Transferhydrierung wird empfindlich durch kinetische und thermodynamische Faktoren beeinflusst, da sowohl Wasserstoffacceptor als auch Produkt Ketone sind. Diese einfache Trennung nutzt die herausragende Fähigkeit des Ru-Katalysators **1** zur Unterscheidung von Enantiomeren und darüber hinaus das vorteilhafte Redoxpotential der Ausgangsalkohole. In der Reaktion nach Gleichung (a), katalysiert durch den (*S,S*)-Katalysator, wird der *S*-Alkohol (Priorität Un > R) leichter dehydriert als das *R*-Enantiomer. Als Konsequenz der mikroskopischen Reversibilität ist es die *Si*-Seite des Produktketons, die den Wasserstoff vom gleichen Ru-Templat schneller aufnimmt.<sup>[1a, 3]</sup> Viele der enantiomeren Substrate aus Tabelle 1 können am Anfang der Reaktion mit einem Faktor > 50 getrennt werden,<sup>[15]</sup> wenn auch die Rückreaktion im späteren Verlauf der Reaktion eine Rolle spielt. <sup>1</sup>H-NMR-Analysen zeigten, daß der chirale Komplex (*S,S*)-**1a** den Alkohol (*S*)-**2a** 86mal schneller als (*R*)-**2a** dehydriert.

Dieses Verfahren ist noch reizvoller, wenn es auf *meso*-Substrate angewendet wird, da die theoretische Ausbeute an enantiomerenreinem Produkt hier 100% anstelle von 50% beträgt. Zum Beispiel ergab die Reaktion des ungesättigten Diols **8** mit Aceton, das (*S,S*)-**1b** enthält, **9a** mit 96% *ee* in 70% Ausbeute.



Die Struktur von **9a** wurde nach Derivatisierung zum Acetat **9b** bestimmt. **9a** dient als wichtiger Synthesebaustein für zahlreiche komplexe Verbindungen.<sup>[16]</sup> Wenn das *meso*-Cyclohexendiol **10** mit Aceton, das (*S,S*)-**1a** enthielt, behandelt wurde, erhielt man *R*-konfiguriertes **11a** mit 87% *ee* und 56% Ausbeute. Die Struktur wurde nach Derivatisierung zum *tert*-Butyldimethylsilyl ether **11b** bestimmt, der in den Synthesen von ML-236A<sup>[17a]</sup> und FK-506<sup>[17b]</sup> als Zwischenstufe auftritt.

Die meisten bisher entwickelten asymmetrischen Katalysen verlaufen nur in eine Richtung.<sup>[18]</sup> Die Transferhydrierung ist durch ihre Reversibilität charakterisiert, und jetzt kann sowohl die Hin-<sup>[1]</sup> als auch die Rückreaktion je nach Substrat für die optische Trennung eingesetzt werden. Dieser chemische Redoxprozess entspricht der biologischen Transformation mit Oxidoreduktasen wie der Pferdeleber-Alkoholdehydrogenase mit NAD oder NADH als Cofaktor.<sup>[19]</sup> Die attraktivste Eigenschaft dieser Ru-katalysierten Reaktion ist die Verwendung von Aceton oder 2-Propanol als günstigem, idealem Wasserstoffacceptor bzw. Wasserstoffdonor.<sup>[20]</sup> Die einhergehend entstehenden Produktketone können leicht recycelt werden.

### Experimentelles

**Kinetische Trennung von racemischen 1-Indanol 4a:** Eine Mischung aus dem Ru-Katalysator (*S,S*)-**1a** [3] (6.0 mg, 10 µmol) und **4a** (671 mg, 5 mmol, 2 M, S/C = 500) in Aceton (2.5 mL) wurde bei 20 °C 6 h unter Argon gerührt und bei vermindertem Druck eingedunstet. Chromatographische Reinigung des Rückstandes auf Kieselgel (20 g, Hexan:Ethylacetat = 3:1 als Eluens) ergab (*R*)-1-Indanol (286 mg, 84%) in Form farbloser Kristalle; Schmp. 71–72 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -30.1$  ( $c = 1.96$ , CHCl<sub>3</sub>) [21]; 97% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OB, 2-Propanol:Hexan = 10:90 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 18.6 min, *R*-Isomer 12.9 min).

**(*S,S*)-1b:** Dieser Komplex wurde ähnlich wie (*S,S*)-**1a** [3] hergestellt. Obwohl **1b** in Lösung extrem feuchtigkeitsempfindlich ist, ist es im festen Zustand ausreichend stabil und lässt sich problemlos für präparative Zwecke verwenden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht erhalten werden, aber das NMR-Spektrum war mit der bestimmten Struktur konsistent. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol, 25 °C, TMS):  $\delta = 1.91$  (s, 9H, CH<sub>3</sub> in Mesitylen), 1.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub> in Ts), 3.83 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.9 Hz, 1H, HCNH), 4.51 (s, 1H, HCNH-*p*-Ts), 4.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>aromat. in Mesitylen), 5.92 (br d, 1H, NH), 6.38–7.51 (14H, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH).

**2a:**  $[\alpha]_D^{25} = +45.2$  ( $c = 1.01$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [22]; 92% *ee* bestimmt durch GLC (CP-Cyclodextrin- $\beta$ -236-M-19, 115 °C, He (2.0 kg cm<sup>-2</sup>), *S*-Isomer 19.7 min, *R*-Isomer 18.6 min).

**2b:**  $[\alpha]_D^{25} = +48.1$  ( $c = 1.04$ , CHCl<sub>3</sub>) [22]; 92% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OB, 2-Propanol:Hexan = 10:90 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 26.3 min, *R*-Isomer 34.4 min).

**2c:**  $[\alpha]_D^{25} = +52.0$  ( $c = 0.98$ , CH<sub>3</sub>OH). Weil dieser Alkohol stark säureempfindlich ist, neigt der Drehwert zu Schwankungen: 98% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OD, 2-Propanol:Hexan:Diethylamin = 5:95:0.5 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 34.3 min, *R*-Isomer 31.0 min). Die absolute Konfiguration wurde nach folgender Sequenz bestimmt: 1) Schützen der Hydroxygruppe (Chlormethyl(methyl)ether-*i*-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2) Oxidation der Arylgruppe zu einer Carboxygruppe (Kat. RuCl<sub>3</sub>·NaIO<sub>4</sub>), 3) Veresterung mit Diazomethan zu Methyl-(*R*)-2-methoxymethyl-oxypropionat. Die authentische Probe wurde aus kommerziell erhältlichen Methyl-(*R*)-lactat durch Methoxymethylierung mit Chlormethylmethylether-*i*-(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> hergestellt.  $[\alpha]_D^{25} = +85.6$  ( $c = 1.04$ , CHCl<sub>3</sub>).

**3a:**  $[\alpha]_D^{25} = +43.0$  ( $c = 1.00$ , CHCl<sub>3</sub>); 97% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OB, 2-Propanol:Hexan = 30:70 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 15.0 min, *R*-Isomer 27.5 min). Die absolute Sequenz wurde nach folgender Sequenz bestimmt [23]: 1) Benzoylierung, 2) Oxidation der Arylgruppe zur Carboxygruppe (Kat. RuCl<sub>3</sub>·NaIO<sub>4</sub>), 3) Veresterung mit Diazomethan zu (*R*)-Methyl-*O*-benzoyllactat.

**3b:**  $[\alpha]_D^{25} = +46.5$  ( $c = 1.01$ , CHCl<sub>3</sub>); 97% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel AS, 2-Propanol:Hexan = 20:80 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 28.6 min, *R*-Isomer 25.0 min). Die absolute Konfiguration wurde bestimmt, nachdem der Produktalkohol in das (*R*)-Methyl-*O*-benzoyllactat ähnlich wie bei **3a** überführt wurde.

**4b:** Schmp. 40–41 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -31.6$  ( $c = 2.50$ , CHCl<sub>3</sub>) [24]; 99% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OB, 2-Propanol:Hexan = 10:90 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 16.3 min, *R*-Isomer 11.7 min).

**5:** Schmp. 77–78 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -28.9$  ( $c = 1.21$ , Benzol) [25]; 98% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OJ, 2-Propanol:Hexan = 3:97 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 25.7 min, *R*-Isomer 23.3 min).

**6a:**  $[\alpha]_D^{25} = +117.5$  ( $c = 1.03$ , CHCl<sub>3</sub>) [26]; 93% *ee* bestimmt durch GLC (CP-Cyclodextrin- $\beta$ -236-M-19, 90 °C, He (2.0 kg cm<sup>-2</sup>), *S*-Isomer 16.0 min, *R*-Isomer 16.6 min).

**6b:**  $[\alpha]_D^{25} = +92.9$  ( $c = 0.99$ , CHCl<sub>3</sub>) [26]; 95% *ee* bestimmt durch GLC (CP-Cyclodextrin- $\beta$ -236-M-19, 100 °C, He (2.0 kg cm<sup>-2</sup>), *S*-Isomer 16.6 min, *R*-Isomer 18.5 min).

**7:**  $[\alpha]_D^{25} = +16.3$  ( $c = 4.98$ , CHCl<sub>3</sub>) [27]; 45% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OD, 2-Propanol:Hexan = 10:90 (0.6 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 24.0 min, *R*-Isomer 16.8 min).

**9b:** Die Reaktion von **8** wurde bei 0.1 M Substratkonzentration durchgeführt. Schmp. 34–35 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +238.0$  ( $c = 1.00$ , CHCl<sub>3</sub>) [28]; 96% *ee* bestimmt über HPLC (Chiralcel OD, 2-Propanol:Hexan = 3:97 (0.6 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 28.7 min, *R*-Isomer 30.7 min).

**11b:**  $[\alpha]_D^{25} = +79.8$  ( $c = 1.02$ , CHCl<sub>3</sub>) [29]; 87% *ee* bestimmt durch HPLC (Chiralcel OD, 2-Propanol:Hexan = 3:97 (0.5 mL min<sup>-1</sup>), *S*-Isomer 12.1 min, *R*-Isomer 13.3 min).

Bestimmung des Verhältnisses  $k_f/k_s$ : Beide Enantiomere von **2a** (bezogen von Wako Pure Chemical Industry, Japan), wurden durch Destillation bei vermindertem Druck gereinigt (*S*-Isomer; 99% *ee*, 99.2% Reinheit, *R*-Isomer: 99% *ee*, >99.5% Reinheit). Die Reaktion wurde gestartet durch Zugabe von (*S*)- oder (*R*)-**2a** zu einer Lösung von (*S,S*)-**1a** in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (1.0 M, 0.7 mL) bei 23 °C. Die Reaktion wurde über Veränderungen der Intensität der Methylprotonen-Signale im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum verfolgt [ $\delta = 1.40$  (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.4 Hz, **2a** und 2.57 (s, Acetophenon)]. In der Reaktion des *S*-Isomers wurden 0.7 mg (*S,S*)-**1a** ( $1.67 \times 10^{-3}$  M, S/C = 600) eingesetzt, wobei  $k_t, \text{beob.} = 2.32 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (10–40 min, 1.3–5.6% Umsatz). Für das *R*-Isomer wurden 22.0 mg (*S,S*)-**1a** ( $5.24 \times 10^{-2}$  M, S/C = 19) eingesetzt, wobei  $k_s, \text{beob.} = 8.46 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (30–120 min, 2.1–6.6% Umsatz). Weil die Reaktion in Bezug auf die Katalysatorkonzentration über den Bereich der Substratkonzentration (1 M) [3] einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt, wird der  $k_f/k_s$ -Wert zu 86 bestimmt, wobei ein gleicher Reaktionsmechanismus für beide Enantiomere angenommen wird.

Eingegangen am 8. Juli 1996 [Z 9307]

**Stichworte:** Alkohole · Enantiomerentrennung · Homogene Katalyse · Kinetik · Ruthenium

- a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563; b) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233–234; c) J.-X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, *15*, 1087–1089; d) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *30*, im Druck.
- a) Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521–2522; N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *ibid.* **1996**, *118*, 4916–4917.
- K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 3.
- R. L. Chowdhury, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1063–1064; J.-P. Genêt, V. Ratovelomanana-Vidal, C. Pinel, *Synlett* **1993**, 478–480; P. Krasik, H. Alper, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4347–4354.
- a) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240; b) P. Gamez, F. Fache, P. Mangeney, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6897–6898; c) P. Gamez, F. Fache, M. Lemaire, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 705–718; d) H. Yang, M. Alvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1721–1722; e) Q. Jiang, D. Van Plew, S. Murtuza, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 797–800; f) T. Langer, G. Helmchen, *ibid.* **1996**, *37*, 1381–1384.
- D. A. Evans, S. G. Nelson, M. R. Gagné, A. R. Muci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9800–9801.
- Übersichtsartikel: G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051–1069; C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, 1007–1017.
- H. Adkins, R. M. Eloffson, A. G. Rossow, C. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3622–3629.
- Trennung von Acetaten mit Lipasen und Esterasen: C. J. Sih, S.-H. Wu, *Top. Stereochem.* **1989**, *19*, 63–125; A. M. Klivanov, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 114–120; R. Csuk, B. I. Glänzer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 49–97; C. H. Wong, G. M. Whitesides, *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1994**; E. Schoffers, A. Golebiowski, C. R. Johnson, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3769–3826.
- Frühere Arbeiten: K. Ohkubo, I. Terada, K. Yoshinaga, *Chem. Lett.* **1977**, 1467–1468; Y. Ishii, K. Suzuki, T. Ikariya, M. Saburi, S. Yoshikawa, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2822–2824. Jüngste Arbeiten: Z. Ma, Q. Huang, J. M. Bob-

- bitt, *ibid.* **1993**, 58, 4837–4843; E. Vedejs, O. Daugulis, S. T. Diver, *ibid.* **1996**, 61, 430–431; S. D. Rychnovsky, T. L. McLernon, H. Rajapakse, *ibid.* **1996**, 61, 1194–1195; E. Vedejs, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1809–1810.
- [11] Trennung von Allylkoholen durch asymmetrische Katalyse: a) V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6237–6240; b) Y. Kitano, T. Matsumoto, F. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1323–1325; c) M. Kitamura, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4719–4720; d) M. Kitamura, I. Kasahara, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 708–710.
- [12] Übersichten über chemische, kinetische Trennung: H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Top. Stereochem.* **1988**, 18, 249–330; J. M. Brown, *Chem. Br.* **1989**, 25, 276–280; R. Noyori, M. Tokunaga, M. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 36–55.
- [13] Beispiele für die katalytische, asymmetrische Reduktion einfacher Alkylarylketone: a) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2675–2676; b) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *ibid.* **1987**, 109, 5551–5553; c) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horiata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, 8, 846–848.
- [14] Für 6 mit hohem ee, siehe: [11d] (kinetische Trennung). Siehe auch: a) M. Kawasaki, Y. Suzuki, S. Terashima, *Chem. Lett.* **1984**, 239–242; b) T. Sato, Y. Goto, Y. Wakabayashi, T. Fujisawa, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4123–4126 (stöchiometrische asymmetrische Reduktion).
- [15] G. Balavoine, A. Moradpour, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5152–5158.
- [16] S. Takano, M. Moriya, Y. Higashi, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 177–178; S. Takano, M. Moriya, K. Ogasawara, *ibid.* **1993**, 614–615.
- [17] a) S. J. Danishefsky, B. Simoneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2599–2604; b) A. B. Jones, M. Yamaguchi, A. Patten, S. J. Danishefsky, J. A. Ragan, D. B. Smith, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 17–19.
- [18] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [19] Übersichtsartikel: C. Walsh, *Enzymatic Reaction Mechanisms*, W. H. Freeman, San Francisco, **1979**, Kap. 10; B. Danieli, G. Lesma, D. Passarella, S. Riva in *Advances in the Use of Synthons in Organic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: A. Dondoni) JAI, Greenwich, **1993**, S. 143–219; J. B. Jones, *Tetrahedron* **1986**, 42, 3351–3403; E. Schoffers, A. Golebiowski, C. R. Johnson, *ibid.* **1996**, 52, 3769–3826. Neue Beispiele für den Einsatz von Oxygenasen: M. Takemoto, K. Achikawa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2925–2928; G. Fantin, M. Fogagnolo, P. P. Giovannini, A. Medici, P. Pedrini, *ibid.* **1995**, 6, 3047–3053.
- [20] G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 337–339.
- [21] M. B. Carter, B. Schiøtt, A. Gutiérrez, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11667–11670.
- [22] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3426–3428.
- [23] E. J. Corey, C. J. Helal, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9153–9156.
- [24] Y. H. Kim, D. H. Park, I. S. Byun, I. K. Yoon, C. S. Park, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4511–4512.
- [25] G. W. Gokel, D. Marquarding, I. K. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3052–3058.
- [26] K. Mori, S. Tamada, M. Uchida, N. Mizumachi, Y. Tachibana, M. Matsui, *Tetrahedron* **1978**, 34, 1901–1905.
- [27] N. Tanno, S. Terashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, 31, 837–851.
- [28] S. Takano, Y. Higashi, T. Kamikubo, M. Moriya, K. Ogasawara, *Synthesis* **1993**, 948–950.
- [29] K. Hiroya, Y. Kurihara, K. Ogasawara, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2445–2448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2287–2289.

## Die vielkernigen gemischten Metallcluster-Dianionen $[\text{Ru}_4\text{H}_2\text{Cu}_6\text{Cl}_2(\text{CO})_{34}]^{2-}$ und $[\text{Ru}_8\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$

Michael A. Beswick, Jack Lewis, Paul R. Raithby\* und M. Carmen Ramirez de Arellano

Die Synthese kupferhaltiger Cluster ist von Interesse wegen der Bedeutung von Verbindungen mit Kupfer in unterschiedlichen Oxidationszuständen für katalytische Verfahren.<sup>[1]</sup> Bei der Mehrzahl der charakterisierten vielkernigen Cluster ist Kupfer mit Hauptgruppenelementen wie Selen und Tellur verknüpft.<sup>[2]</sup> Relativ wenige Cluster mit mehr als sechs Metallatomen wurden isoliert, in denen Kupfer mit Übergangsmetallcarbonyl-Komplexfragmenten verknüpft ist. Synthesen von gemischten Übergangsmetall-Kupfer-Clustern nutzen normalerweise die Reaktion eines einkernigen, kationischen Kupferkomplexes mit einem Carbonylmetallat-Cluster, wobei das Kupfer-Komplexfragment an die Peripherie der vorgebildeten Clustereinheit gebunden wird.<sup>[3]</sup> Kondensationsreaktionen zwischen Carbonylmetallat-Clustern und elektrophilen einkernigen Metallkomplexen führen ebenfalls zu großen, heteronuclearen Carbonylmetallclustern.<sup>[4–6]</sup>

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung neuartiger, gemischter Ruthenium-Kupfer-Cluster. Die Reaktion des Monoanions  $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]^-$  mit  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$  (Überschuß) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Gegenwart von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{Cl}$  unter Rückfluß führt nach Dünnschichtchromatographie (DC) zu  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_8\text{H}_2\text{Cu}_7\text{Cl}_3(\text{CO})_{24}]$  **1** in 60–70% Ausbeute.

Nach vorläufiger spektroskopischer Charakterisierung des Komplexes **1**<sup>[7]</sup> wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer Lösung von **1** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit Ethanol erhalten.<sup>[8]</sup> Die Struktur des Dianions läßt sich als ein Heptakupfercluster-Kern beschreiben, der sich zwischen zwei Tetrarutheniumclustern befindet (Abb. 1, oben); das Metallgerüst ist in Abbildung 1 (unten) dargestellt. Mit einer formalen Ladung von –3 für jedes Rutheniumtetraeder, entsprechend  $[\text{Ru}_4\text{H}(\text{CO})_{12}]^{3-}$ , ergibt sich für jedes der sieben Cu-Atome eine formale Oxidationsstufe von +1.

Die Geometrie des  $\text{Cu}_7$ -Kerns kann als zwei über eine gemeinsame Dreiecksfläche verknüpfte quadratische Pyramiden beschrieben werden. Drei Chloridliganden verbrücken symmetrisch jeweils zwei der Cu-Atome des Kerns. An das siebte Cu-Atom, Cu(5), sind keine Ligandengruppen gebunden, sondern es wird von acht Metallatomen, den sechs anderen Cu-Atomen sowie Ru(2) und Ru(5), koordiniert. Die unmittelbare Umgebung von Cu(5) ist damit ähnlich der im metallischen Kupfer. Die Atome Cu(2) und Cu(6) sind mit sieben Metallatomen verknüpft: Sie sind untereinander sowie an sechs weitere Metallatome gebunden. Dagegen sind Cu(1), Cu(3), Cu(4) und Cu(7) nur an fünf Metallatome gebunden. Die Cu-Cu-Abstände liegen im Bereich von 2.513(4) bis 2.947(5) Å. Sie spiegeln nicht die idealisierte Spiegelsymmetrie des Clusterkerns wider; die drei chloridüberdachten Kanten sind erheblich länger (Mittelwert 2.84 Å) als die anderen zehn (Mittelwert 2.57 Å). Innerhalb jedes  $\text{Ru}_4$ -Tetraeders sind die drei Ru-Ru-Kanten, die durch die Cu-Atome überdacht sind, erheblich länger (Mittelwert 2.94 Å)

[\*] Dr. P. R. Raithby, Dr. M. A. Beswick, Prof. the Lord Lewis, Dr. M. C. Ramirez de Arellano  
Department of Chemistry  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/336-362  
E-mail: prr1@cam.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC, von Johnson Matthey plc (M.A.B.) und von der Europäischen Union (Human Capital and Mobility, M.C.R. de A.) gefördert.