

möglichen Isomere sollten sich in ihren photochemischen Eigenschaften nicht unterscheiden, da die Zahl der photoaktiven Gruppen gleich ist und anzunehmen ist, daß die 3-Nitro-*ortho*-xylol-Reste unabhängig voneinander reagieren.

Die Absorption der Nitroxylreste wird im Spektralbereich der Einstrahlung teilweise von der Absorption des Käfigs überlagert.^[7] Im Bereich der maximalen Filterdurchlässigkeit bei etwa 330 nm ist jedoch der Anteil der Nitroxyl-Absorption größer als der des restlichen Wirtmoleküls, und man erkennt einen deutlichen Anstieg der Absorption, wenn die Zahl der Nitroxylreste erhöht wird. So beträgt der Extinktionskoeffizient ε bei 330 nm in Chloroform für **1** und **2** 1055 und für **3** $2950 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bestrahlt man Lösungen gleicher Konzentration der Komplexe **1**, **2** oder **3** in Chloroform, so ist die Geschwindigkeit der Gastfreisetzung für **3** 3.2mal höher als für **1** oder **2**. Die Einführung weiterer Nitroxylreste scheint also die Wahrscheinlichkeit einer photochemischen Reaktion, die zum Austritt des Gastmoleküls führt, zu erhöhen. Auch bei **3** besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität des eingestrahlten Lichtes und der Geschwindigkeit, mit der der Gast freigesetzt wird. Dies stützt die Annahme eines Einphotonenprozesses und ist ein deutliches Indiz dafür, daß die Spaltung einer Bindung genügt, um dem Gast den Austritt zu ermöglichen. Alle hier beschriebenen photoaktiven Wirte entlassen also bei Bestrahlung ihre Gäste in die Chloroformlösung. Dabei kann durch Veränderung der Lichtintensität oder der Absorptionsstärke des Wirtes die Menge an pro Zeiteinheit freigesetzten Gastmolekülen beeinflußt werden.

Werden die hier beschriebenen Hemicarceplexe über einen längeren Zeitraum Tageslicht ausgesetzt, beobachtet man eine langsame Dekomplexierung, während sie im Dunkeln unbegrenzt haltbar sind. Die Wirte **1**, **2** und **3** haben breite Absorptionsbanden im Bereich von 240 bis 460 nm. Die langsame photochemische Reaktion kann daher mit der Absorption von nahem UV- und sichtbarem Licht erklärt werden, obwohl letztere recht gering ist. Die thermische Stabilität und die Photoaktivität dieser Hemicarceplexe spricht dafür, daß sie sich für ein kontrolliertes Transportieren und Freisetzen chemischer Agentien eignen könnten. Derzeit

arbeiten wir unter anderem an einer Erweiterung des Konzepts auf wasserlösliche Wirte.

Eingegangen am 8. September,
ergänzte Fassung am 10. November 1997 [Z10904]

Stichwörter: Arzneimitteltransport · Käfigverbindungen · Photochemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [2] R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochien, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369.
- [3] T. A. Robbins, C. B. Knobler, D. R. Bellew, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 111.
- [4] V. N. R. Pillai in *Organic Photochemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: A. Padwa), Decker, New York, **1987**, S. 225.
- [5] J. A. McGay, D. R. Trentham, *Annu. Rev. Biophys. Chem.* **1989**, *18*, 239.
- [6] E. Grell, R. Warmuth, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 373.
- [7] Alle Bestrahlungsexperimente wurden mit einer Xenonlampe und einem Filter, der zwischen 280 und 390 nm durchlässig ist und dessen Durchlässigkeitmaximum bei 330 nm liegt, durchgeführt.
- [8] S. K. Kurdistani, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1659.
- [9] D. J. Cram, M. T. Blanda, K. Paek, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7765.

Der pH-Wert: ein Selektivitätsschalter für die Metallkomplex-Katalyse in wäßrigen Lösungen – die Sulfonatophenylphosphan-Ru-Komplex-katalysierte Hydrierung ungesättigter Aldehyde**

Ferenc Joó,* József Kovács, Attila C. Bényei und Ágnes Kathó

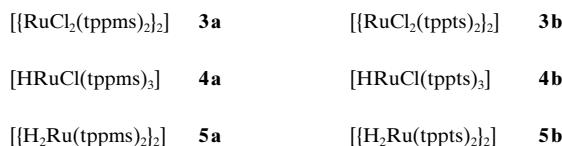
Metallkomplex-katalysierte Umsetzungen in wäßrigen Phasen bieten die Möglichkeit, das größte Problem der homogenen Katalyse – der Verbleib des Katalysators im Produkt – zu umgehen. In Zweiphasensystemen mit einer wäßrigen und einer organischen Phase können wasserlösliche Katalysatoren nach der Reaktion einfach durch Phasentrennung abgetrennt und wiederverwendet werden.^[1] In vielen Fällen werden wasserlösliche Übergangsmetallkatalysatoren unter Verwendung sulfonierter Phosphanliganden wie (3-Sulfonatophenyl)diphenylphosphan **1** (tppms) und Tris(3-

[*] Prof. F. Joó, J. Kovács, Dr. A. C. Bényei, Dr. Á. Kathó
Research Group on Homogeneous Catalysis
Hungarian Academy of Sciences and Institute of Physical Chemistry
Lajos Kossuth University
P.O. Box 7, H-4010 Debrecen (Ungarn)
Fax: (+36) 52-310963
E-mail: jooferen@tigris.klte.hu

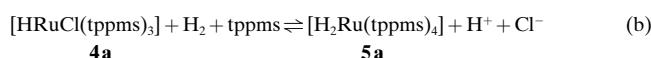
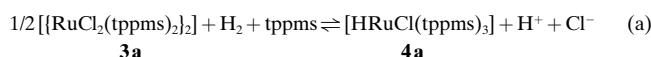
[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission (PECO ERBCIPDCT940617) und vom ungarischen Forschungsrat (OTKA T016697) gefördert. Wir danken Dr. S. Sinbandhit (Universität Rennes, Frankreich) für seine Hilfe bei den NMR-Messungen. Johnson-Matthey p.l.c. danken wir für eine Spende an $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

sulfonatophenyl)phophan **2** (tppts) hergestellt. Beide werden gewöhnlich in Form ihrer Natriumsalze verwendet.

Die selektive Hydrierung α,β -ungesättigter Aldehyde führt zu den entsprechenden Allylalkoholen, die wertvolle Verbindungen in der Parfüm- und Duftstoffherstellung sowie in der Synthese von Aromastoffen und Vitaminen sind. Bei den erfolgreichsten Zweiphasenprozessen werden Ruthenium(II)-Komplexe mit sulfonierten Phosphanliganden als Katalysatorvorstufen verwendet: Mit **3a** wird durch Wasserstofftransfer von wässrigen Natriumformiatlösungen Citronellal zu Citronellol reduziert^[2] und Zimtaldehyd hydriert^[3]. Eine Mischung aus RuCl₃ und **2** ist ein In-situ-Katalysator für die Hydrierung von 3-Methyl-2-butenal (Prenal).^[4] Von den Komplexen **3b**, **4b** und **5b** erwies sich **5b** als aktivste und stabilste Katalysatorvorstufe bei der Hydrierung von Zimtaldehyd.^[5] Bei allen Reaktionen betrug die Selektivität zugunsten des ungesättigten Alkohols mindestens 95 %. Ein offensichtlicher Gegensatz dazu ist, daß bei der Hydrierung von Prenal mit **4b** die C=C-Bindungen zu großen Anteilen hydriert wurden.^[5]



Derzeit führen wir potentiometrische Untersuchungen durch, um die Bildung und die Protonierungsgleichgewichte von wasserlöslichen Rhodium(i),^[6] Iridium(i),^[7] und Ruthenium(ii)-Hydriden in Abhängigkeit vom pH-Wert zu bestimmen und so den Einfluß des Solvens Wasser auf den Mechanismus Metallkomplex-katalysierter Reaktionen in wäßrigen Systemen zu verstehen. In vielen Fällen, so auch bei den Reaktionen (a) und (b), hängt die Gleichgewichtsverteilung der Hydridokomplexe stark vom pH-Wert der Lösung ab.



Die Menge freigesetzter Protonen bei der Hydrierung von **3a** (in Gegenwart von drei Äquivalenten **1**) wurde in Lösungen mit unterschiedlichen, aber konstant gehaltenen pH-Werten zwischen 1 und 12 gemessen. In sauren Lösungen liegt hauptsächlich **4a** vor, in neutralen und basischen Lösungen nahezu ausschließlich **5a**. Dies wurde ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch bestätigt (Abb. 1).^[8] Bemerkenswerterweise verschiebt sich die Hydridverteilung bei pH-Werten zwischen 5 und 7.

Zimtaldehyd wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen hydriert, die auch bei den NMR-Untersuchungen verwendet wurden, ausgenommen die Reaktionstemperatur, die nicht 50°C, sondern 80°C betrug. Es zeigte sich, daß bei pH > 6 – einem Bereich, in dem **5a** die dominierende Ru-Spezies ist, – ausschließlich die Aldehydgruppe hydriert wurde und Zimtalkohol entstand. Umgekehrt war **4a**, das bei pH < 5 gebildet wird, gegenüber der Aldehydgruppe

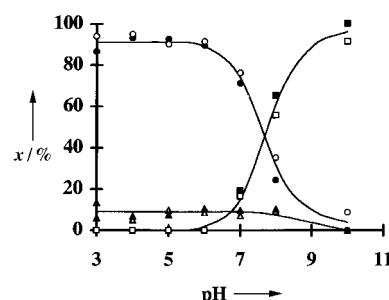


Abb. 1. Verteilung der wasserlöslichen Ruthenium(II)-Hydride als Funktion des pH-Wertes basierend auf den Intensitäten integrierter ^1H - (schwarz ausgefüllte Symbole) und ^{31}P -NMR-Signale (nicht ausgefüllte Symbole) von $[\text{HRuCl}(\text{tppms})_3]$ (●, ○), $[\text{H}_2\text{Ru}(\text{tppms})_2]$ (■, □) und $[[\text{HRuCl}(\text{tppms})_3]]$ (▲, △). $[\text{Ru}] = 2.4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{tppms}] = 7.2 \times 10^{-2} \text{ M}$, 0.2 M KCl , 50°C , H_2 , $p_{\text{Gas},\text{cont}} = 1 \text{ bar}$.

unreaktiv, es katalysierte aber die Reduktion der C=C-Bindung so daß selektiv 3-Phenylpropanal entstand.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Selektivität der mit [Ru(tppms)]-Komplexen katalysierten Reaktionen ist in Abbildung 2 gezeigt. Bei pH=9 wurden die Substrate eine

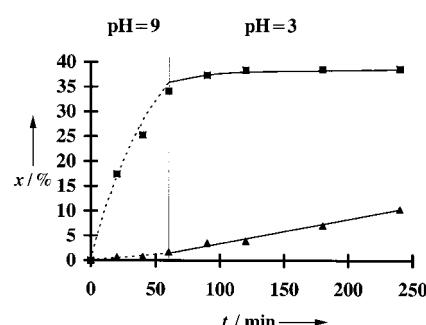


Abb. 2. Selektivität der Hydrierung von Zimtaldehyd zu Zimtalkohol (■) und Dihydrozimtaldehyd (▲) als Funktion des pH-Wertes. Näheres siehe *Experimentelles*.

Stunde umgesetzt, wobei sich der ungesättigte Alkohol mit hoher Selektivität bildete. Anschließend wurde der pH-Wert mit Salzsäure auf 3 eingestellt, wodurch die Reduktion des Aldehyds gestoppt wurde. Statt dessen wurde die C=C-Bindung hydriert. Die Selektivität kehrte sich also vollständig um.

Unsere Ergebnisse belegen eindeutig den großen Einfluß, die der pH-Wert auf die Geschwindigkeit und die Selektivität dieser katalytischen Reaktionen hat. Die Durchführung derartiger Messungen bei konstant gehaltenem pH-Wert ist zwingend erforderlich, um zu aussagekräftigen Befunden zum Mechanismus zu gelangen und darauf aufbauend selektive Reaktionen durchführen zu können.

Experimentelles

Der pH-Wert einer 0.2 M KCl-Lösung (10 mL), die auf 60°C gehalten wurde, wurde mit HCl und KOH auf den gewünschten Wert (2–12) eingestellt. **3a** (40 mg) und **1** (50 mg) wurden in dieser Lösung unter Argon gelöst. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde die Argonatmosphäre gegen eine H₂-Atmosphäre ausgetauscht. Während des Auflösens und der Hydrierung des Komplexes wurde der pH-Wert konstant gehalten, indem 0.2 M KOH-Lösung über eine automatische Bürette (Radiometer-ABU-91) zugegeben wurde. Die Menge der bei den Reaktionen (a) und (b)

entstandenen Protonen wurde über das Volumen der zugegebenen Basenmenge berechnet. Die für die Aufnahme der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (Bruker-WP-360-SY-Spektrometer) bei 50°C verwendeten Lösungen enthielten 20% D_2O .

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkübler wurde eine Mischung aus 5 mL Chlorbenzol und 3 mL 0.2 M KCl-Lösung, die mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{HCl}$ gepuffert war, 15 min bei Raumtemperatur mit H_2 gespült. Dann wurden 10 mg **3a** und 12 mg **1** zugegeben, und die Mischung wurde unter H_2 auf 80°C erwärmt. Nachdem die charakteristische Farbe (purpurfarben bei **4a**, gelb bei **5a**) auftrat, gab man 50 μL Zimtaldehyd hinzu und rührte kräftig. Proben der organischen Phase wurden gaschromatographisch untersucht (Chrom 5, Carbowax 20M, 2 m gepackte Säule, 200°C).

Eingegangen am 13. August 1997 [Z 10810]

Stichwörter: Aldehyde • Homogene Katalyse • Hydrierungen • Ruthenium • Zweiphasenkatalyse

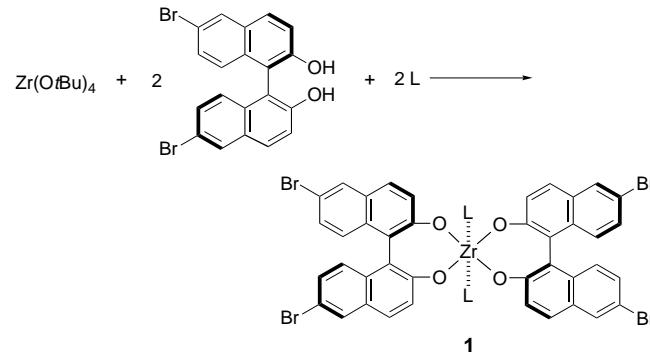
- [1] a) F. Joó, Á. Kathó, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 3–26; b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1588–1609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544; c) W. A. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 575–601; d) *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: I. T. Horváth, F. Joó), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1995** (NATO ASI Ser. 3/5).
- [2] a) A. Bényei, F. Joó, *J. Mol. Catal.* **1990**, *58*, 151–163; b) F. Joó, A. Bényei, *J. Organometal. Chem.* **1989**, *363*, C19–C21.
- [3] a) R. A. Sánchez-Delgado, M. Medina, F. López-Linares, A. Fuentes, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 167–177; b) A. Andriollo, J. Carrasquel, J. Mariño, F. A. López, D. E. Páez, I. Rojas, N. Valencia, *ibid.* **1997**, *116*, 157–165.
- [4] a) J. M. Grosselin, C. Mercier, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, L25–L27; J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass, *Organometallics* **1991**, *10*, 2126–2133.
- [5] M. Hernandez, P. Kalck, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 131–146.
- [6] F. Joó, P. Csiba, A. Bényei, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1602–1604.
- [7] H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, Á. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *108*, 153–160.
- [8] $[[\text{HRuCl}(\text{tppms})_2]]$: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -8.9$ (td, $J(\text{PH}) = 36$, $J(\text{HH}) = 8$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 51.6$ (s, br.). **4a**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -18.0$ (q, $J(\text{PH}) = 21$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 59.0$ (s, br.). **5a**: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -10.3$ (pseudo-q, $J(\text{PH}) = 34$ Hz); $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 42.5$ (s), 53.2 (s). Diese Daten stimmen mit denen in Lit.^[3a] und mit denen analoger tppts-Komplexe überein.^[5, 9] Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Signale verschoben sich zwischen pH 3 und 10 nicht systematisch.
- [9] E. Fache, C. Santini, F. Senocq, J. M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 337–350.

Die ersten enantioselektiven Aza-Diels-Alder-Reaktionen von Imino-Dienophilen unter Verwendung eines chiralen Zirconiumkatalysators**

Shū Kobayashi,* Susumu Komiyama und Haruro Ishitani

Asymmetrische Aza-Diels-Alder-Reaktionen bieten einen Zugang zu optisch aktiven Heterocyclen wie Piperidinen und Tetrahydrochinolinen.^[1] Über erfolgreiche diastereoselektive Reaktionen wurde zwar berichtet,^[2] aber nur wenig über enantioselektive. Yamamoto et al. beschrieben eine elegante enantioselektive Aza-Diels-Alder-Reaktion von Aldiminien mit dem Danishefsky-Dien unter Verwendung chiraler Borverbindungen, die allerdings in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden mußten.^[3] Vor kurzem berichteten wir über die erste katalytische enantioselektive Aza-Diels-Alder-Reaktion von Azadienen unter Verwendung eines chiralen Lanthanoid-Katalysators.^[4] Zwar konnten bei der Reaktion von Azadienen mit Dienophilen hohe Diastereo- und Enantioselektivitäten erreicht werden, doch waren die erhaltenen Produkte auf 8-Hydroxytetrahydrochinolinderivate beschränkt. Hier berichten wir über die katalytischen enantioselektiven Aza-Diels-Alder-Reaktionen von Aldiminien (Imino-Dienophilen) mit dem Danishefsky-Dien, die zu einer Vielzahl von chiralen Piperidinderivaten führen. Dabei wurde ein chiraler Zirconiumkomplex als Katalysator eingesetzt.

Der chirale Zirconiumkomplex **1**^[5] wurde aus $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$, 2 Äquiv. (*R*)-6,6'-Dibrom-1,1'-binaphthol [*(R*)-Br-BINOL]^[6] und 2–3 Äquiv. des Liganden hergestellt (Schema 1). Als Modellreaktion wählten wir die Reaktion des Aldimins **2**, das aus 1-Naphthaldehyd und 2-Aminophenol erhalten wurde, mit dem Danishefsky-Dien **3** ($\text{Nap} = \text{Naphthyl}$).^[7] Dabei wurde



Schema 1. Synthese von **1**. L = Ligand.

[*] Prof. Dr. S. Kobayashi, S. Komiyama, H. Ishitani
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
Science University of Tokyo (Japan)
und
CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST)
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162 (Japan)
Fax: (+81) 3-3260-4726
E-mail: skobayas@ch.kagu.sut.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur und von der Science University of Tokyo gefördert. H.I. dankt für ein JSPS-Stipendium für junge japanische Wissenschaftler.