

- Aminosäurereste: T. S. Haque, J. C. Little, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6975–6978, zit. Lit.
- [5] Für eine umfassende theoretische Studie über die Struktur von Azetidin-2-onen siehe: a) E. Sedano, J. M. Ugalde, F. P. Cossio, C. Palomo, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *166*, 481–486; b) J. Frau, J. Donoso, F. Muñoz, F. García-Blanco, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 353–362.
- [6] Zur Klassifikation von β -Schleifen (β -turns) siehe: a) J. S. Richardson, *Adv. Protein Chem.* **1981**, *34*, 167–339; b) C. M. Wilmot, J. M. Thornton, *Protein Eng.* **1990**, *3*, 479–493.
- [7] U. Sreenivasan, R. K. Mishra, R. L. Johnson, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 256–263.
- [8] Z. Wu, G. I. Georg, B. E. Cathers, J. V. Schloss, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 983–986.
- [9] Übersicht: J. Backes in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Band E 16B (Hrsg.: E. Müller, O. Bayer), Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 31.
- [10] Zur asymmetrischen α -Alkylierung von β -substituierten β -Lactamen siehe: I. Ojima, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 383–398.
- [11] B. Alcaide, A. Rodriguez-Vicente, M. A. Sierra, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 163–166.
- [12] C. Palomo, J. M. Aizpurua, M. Legido, R. Galarza, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1432–1441.
- [13] L. A. Carpino, E.-S. M. E. Masour, D. Sadat-Aalaee, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2611–2614.
- [14] Kristallstrukturdaten von **10**: $C_{21}H_{29}N_3O_6$, $M_r = 419.47$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 9.912(2)$, $b = 11.953(2)$, $c = 9.904(1)$ Å, $\alpha = 96.46(1)$, $\beta = 102.87(1)$, $\gamma = 83.31(1)$ °, $V = 1131.6(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.231$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.15 \times 0.28 \times 0.43$ mm, $T = -100$ °C, Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $\mu = 0.0906$ mm⁻¹, $\omega/2\theta$ -Scans, $2\theta_{\max} = 55$ °, alle 5485 gemessenen Reflexe waren unabhängig. Die Verfeinerung von 563 Parametern unter Verwendung von 4359 beobachteten Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ ergab $R = 0.0402$, $wR = 0.0339$, $S = 1.476$ und $\Delta\rho_{\max} = 0.19$ e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-113857 (**10**), CCDC-113858 (**4b**) und CCDC-113859 (**4f**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] Detaillierte Informationen zur Definition von Graphensätzen siehe: J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [16] Die Interprotonenabstände wurden unter Verwendung eines Full-relaxation-matrix-Ansatzes (MARGIGRAS+) mit Daten aus den NOESY- und ROESY-NMR-Experimenten bei Mischungszeiten von 200 und 400 ms berechnet. Die Konformation in Lösung wurde durch eingeschränkte Kraftfeldrechnung unter Verwendung der SYBYL-Software und des TRIPPOS-Kraftfeldes energieminiert; siehe: a) B. A. Borgias, T. L. James, *J. Magn. Reson.* **1990**, *87*, 475–487; b) M. Clark, R. D. Cramer III, N. Van Opdenbosch, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 982–1012.
- [17] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467; Gaussian 94, revision C.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defress, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

Hydrogenolyse von Trimethylsilylenolethern unter Verwendung eines sauren Rutheniumdiwasserstoff-Komplexes als Katalysator**

Yoshiaki Nishibayashi, Izuru Takei und
Masanobu Hidai*

Seitdem 1984 erstmals ein Wolframkomplex mit einem η^2 -gebundenen H₂-Liganden (Kurzform W(η^2 -H₂)) von Kubas et al. beschrieben wurde,^[1] sind die Strukturen und Eigenschaften vieler derartiger Komplexe beschrieben worden.^[2, 3] Diese Komplexe ermöglichen einfach und elegant die heterolytische Aktivierung des gebundenen molekularen Wasserstoffs. Die heterolytische Spaltung erfolgte dabei ursprünglich durch Basen.^[2, 3] Dies führte zu einer systematischen Untersuchung des Einflusses von Liganden auf die Reaktivität des koordinierten Wasserstoffs und zur Synthese von extrem sauren M(η^2 -H₂)-Komplexen.^[2, 3] Doch es wurden nur wenige Reaktionen beschrieben, in denen eine durch saure M(η^2 -H₂)-Komplexe katalysierte Heterolyse von H₂ stattfindet.^[3f, 4–7] Kürzlich konnten wir unter milden Bedingungen Ammoniak herstellen, indem wir an Wolfram gebundenen Distickstoff unter Verwendung eines sauren Ru(η^2 -H₂)-Komplexes protonierten.^[8] Dies veranlaßte uns, eine Reaktion zu entwickeln, in der die heterolytische Spaltung von H₂ durch einen sauren Ru(η^2 -H₂)-Komplex katalysiert wird.

Die Übergangsmetall-katalysierte Hydrierung ungesättigter Verbindungen ist eine Standardreaktion in der präparativen organischen Chemie.^[9] Der Wilkinson-Komplex, [RhCl(PPh₃)₃], ist wahrscheinlich der im Labor am häufigsten verwendete Katalysator für homogene Hydrierungen von C-C-Doppelbindungen.^[9] Beispielsweise werden Trimethylsilylenolether in Gegenwart von [RhCl(PPh₃)₃] unter H₂ (1 atm) in die gesättigten Trimethylsilylether überführt.^[10, 11] Hierbei wird H₂ an die C-C-Doppelbindung addiert. Dagegen führt die Verwendung eines sauren Ru(η^2 -H₂)-Komplexes als Hydrierungskatalysator zur Hydrogenolyse der Si-O-Bindung. Bei dieser Reaktion wird H₂ am Metallzentrum heterolytisch in H⁺- und H⁻-Ionen gespalten, die auf das Enol-Sauerstoffatom^[12] bzw. das Siliciumatom unter Bildung von Me₃SiH und einem Keton übertragen werden. Wir beschreiben hier erste Ergebnisse unserer Arbeiten über diese neuartige katalytische Reaktion.

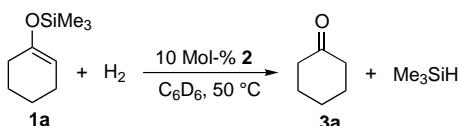
Die Umsetzung von 1-(Trimethylsilyloxy)cyclohex-1-en **1a** mit H₂ (1 atm) in Gegenwart von [RuCl(dppe)]OTf **2**

* Prof. Dr. M. Hidai, Dr. Y. Nishibayashi, I. Takei
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering
University of Tokyo
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 (Japan)
Fax: (+81) 3-5841-7265
E-mail: hidai@chembio.t.u-tokyo.ac.jp

** Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Specially Promoted Research (09102004) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. Wir danken Dai Masui und Shin Takemoto für die Unterstützung bei der NMR-Analyse.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

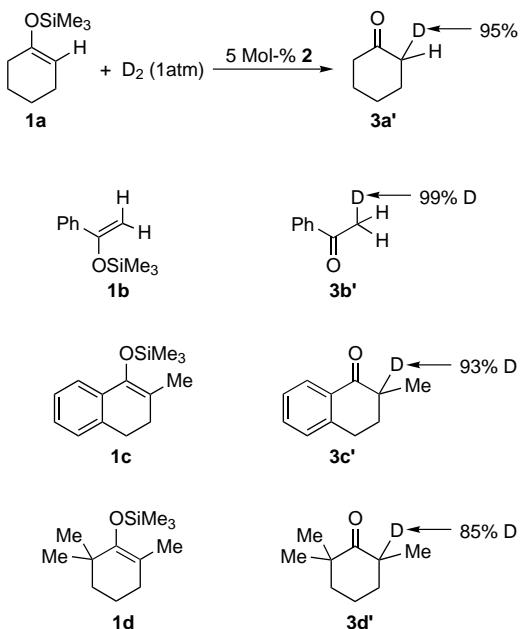
(10 Mol-%; dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan, Tf = Trifluormethansulfonyl) in wasserfreiem C₆D₆ (50 °C, 3 h, NMR-Röhrchen) lieferte in fast quantitativer Ausbeute Cyclohexanon **3a** und Me₂SiH (Schema 1). Die Reaktion



Schema 1. Hydrogenolyse von **1a**. $^{29}\text{Si}^{\{1\}\text{H}}$ -NMR-Spektren (C_6D_6):
 $\delta(\mathbf{1a}) = 14.6$, $\delta(\text{Me}_3\text{SiH}) = -16.4$.

verlief bei 50°C glatt, bei Raumtemperatur jedoch sehr langsam. Me₃SiH wurde anhand der ¹H- und ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren des Reaktionsgemischs identifiziert. Weitere Produkte konnten durch NMR-Spektroskopie, Gas-flüssig-Chromatographie (GLC) und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) nicht nachgewiesen werden. **2** reagiert mit H₂ (1 atm) bei Raumtemperatur innerhalb 5 min quantitativ zu [RuCl(η^2 -H₂)(dppe)]OTf **4**. Wegen der sauren Eigenschaften von **4**^[14] nehmen wir an, daß zunächst ein H-Atom des H₂-Liganden als Proton an das Sauerstoffatom von **1a** bindet und anschließend durch Umlagerung **3a** entsteht, während die Me₃Si-Gruppe mit dem Hydridion zu Me₃SiH reagiert. In Einklang damit reagiert der schwach saure Komplex [RuH(η^2 -H₂)(dppe)]OTf^[15] nicht mit **1a**.

Die durch **2** katalysierte Protonenübertragung von H₂ auf **1a** wurde durch Isotopenmarkierung bestätigt. Dazu wurde **1a** in Gegenwart von 5 Mol-% **2** in wasserfreiem Dichlorethan mit D₂ (1 atm) umgesetzt (50°C, 48 h). Das α -monodeuterierte **3a'** wurde in >95% Ausbeute (durch GLC bestimmt) als Produkt nachgewiesen (Schema 2). Auch die Trimethylsilylenolether **1b-d** reagierten mit D₂ zu den entsprechenden α -monodeuterierten Ketonen **3b'-d'** in Ausbeuten >95% (durch GLC bestimmt). Die Monodeuterie-



Schema 2. Hydrogenolyse von **1a–d** mit D₂.

rung in der α -Position von **3a'-d'** wurde quantitativ durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC-MS (Schema 2; siehe die Hintergrundinformationen für experimentelle Details) analysiert. Diese Experimente deuten darauf hin, daß ein Deuterium-atom des koordinierten D_2 katalytisch auf das Sauerstoffatom übertragen wird und sich das resultierende Enol in das tautomere, α -monodeuterierte Keton umlagert. In THF oder Benzol als Lösungsmittel wurden nahezu identische Ergebnisse erzielt.

Wurden dagegen die Trimethylsilylenolether unter Verwendung von $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ bei sonst gleichen Bedingungen hydriert, erhielt man die Trimethylsilylether. So lieferte die Umsetzung von **1b** mit H_2 (1 atm) in Gegenwart von 5 Mol-% $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ in wasserfreiem C_6H_6 (50°C , 24 h) (1-Phenyl-1-trimethylsilyloxy)ethan in >95% Ausbeute (durch GLC bestimmt).

Abbildung 1 zeigt eindeutig die Bedeutung von H₂ für die durch **2** katalysierte Überführung von **1a** in **3a**. Unter N₂ (1 atm) reagierte **1a** in Gegenwart von 1 Mol-% **2** in THF bei

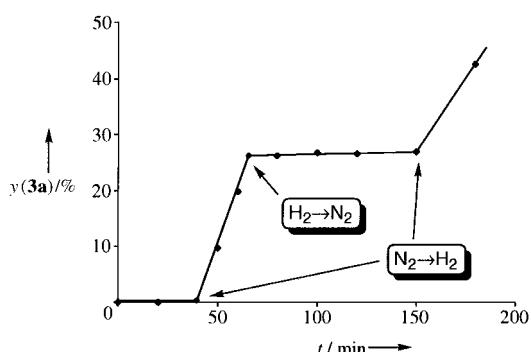
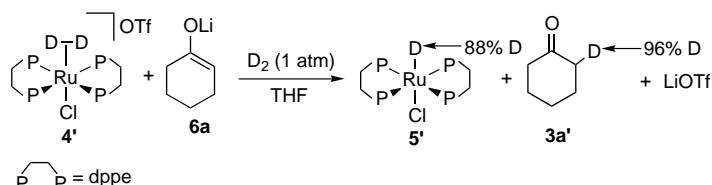


Abbildung 1. Einfluß der Reaktionsatmosphäre auf die Bildung von **3a** aus **1a**, y = Ausbeute.

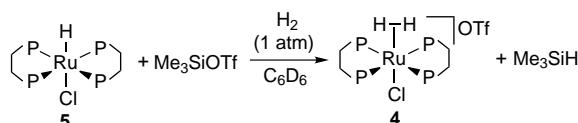
50°C nicht. Sobald N₂ nach 45 min durch H₂ (1 atm) ersetzt wurde, setzte die Reaktion unter Bildung von **3a** rasch ein. Die Reaktion wurde nach 60 min gestoppt, indem erneut eine N₂-Atmosphäre geschaffen wurde. Nach einem weiteren Austausch des N₂ durch H₂ nach 150 min wurde wieder die Bildung von **3a** beobachtet. Dies beweist, daß H₂ für die katalytische Reaktion essentiell ist.

Um den Mechanismus dieser Hydrogenolyse aufzuklären, wurde zunächst das aus **1a** und MeLi erhaltene Lithiumenolat **6a** mit einem Äquivalent $[\text{RuCl}(\eta^2\text{-D}_2)(\text{dppe})_2]\text{OTf}$ **4** und D₂ (1 atm) in wasserfreiem THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Das α -monodeuterierte Produkt **3a'** wurde in >95% Ausbeute (durch GLC bestimmt) erhalten, während der Deuteridkomplex $[\text{RuClD}(\text{dppe})_2]$ **5'** in 85% Ausbeute isoliert wurde (Schema 3). Dies beweist die heterolytische



Schema 3. Reaktion von **4'** mit **6a**.

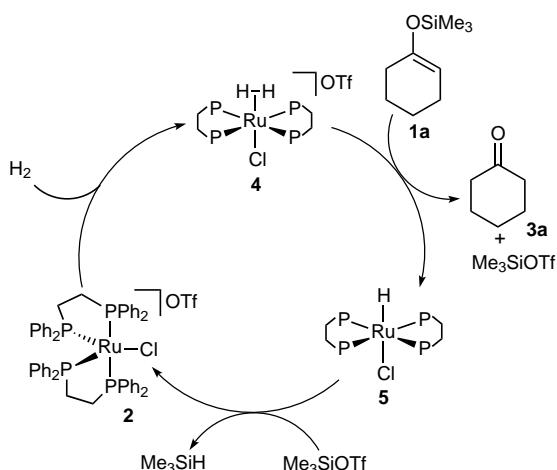
Spaltung des komplexierten **D**₂: D⁺ wird wahrscheinlich an das α -sp²-Kohlenstoffatom in **6a** unter Bildung von **3a'** angelagert, während D⁻ als Ligand am Ru-Atom bleibt. Eine Kontrollreaktion mit 2-Cyclohexen-1-on und H₂ (1 atm) in Gegenwart von **2** bei 50 °C lieferte kein **3a**. Es ist deshalb auszuschließen, daß die Hydrogenolyse von **1a** über 2-Cyclohexen-1-on verläuft, das sich durch Dehydrosilylierung von **1a** bilden könnte.^[16] Als nächstes wurde die Umsetzung von [RuClH(dppe)₂] **5**^[14a] mit einem Äquivalent Me₃SiOTf und H₂ (1 atm) in wasserfreiem C₆D₆ untersucht (Schema 4).



Schema 4. Überführung von **5** in **4**. ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (C₆D₆): δ (**4**) = 51.6 (s), δ (**5**) = 62.7 (s).

Sie ergab bei Raumtemperatur neben Me₃SiH quantitativ den Komplex **4** (NMR-spektroskopisch bestimmt). In dieser stöchiometrischen Reaktion fungiert Me₃SiOTf als Hydridacceptor. Folglich könnte aus **5** durch Reaktion mit Me₃SiOTf zunächst **2** entstanden sein, das sich in der H₂-Atmosphäre sofort in den Diwasserstoffkomplex **4** umwandelt.

Wir schließen aus diesen Ergebnissen, daß die Bildung von **3a** und Me₃SiH aus **1a** und H₂ nach dem in Schema 5 abgebildeten Mechanismus verläuft. Zuerst wird das Sauer-

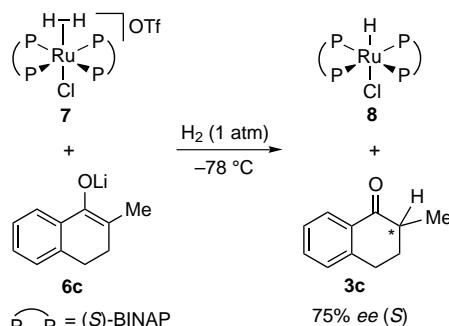


Schema 5. Angenommener Mechanismus der Hydrogenolyse von **1a**.

stoffatom im Trimethylsilylenolether durch den am Metallzentrum gebundenen Wasserstoff protoniert, wobei **3a**, Me₃SiOTf und **5** entstehen. Die folgende Reaktion von Me₃SiOTf mit **5** unter H₂ (1 atm) führt über die Zwischenstufe **2** wieder zum Ru(η^2 -H₂)-Komplex **4** sowie zu Me₃SiH. Wir nehmen an, daß ein empfindliches Gleichgewicht zwischen der Acidität von **4** und der Nucleophilie des Hydridkomplexes **5** die Grundlage dieser Hydrogenolyse ist.

Schließlich wurde versucht, unter Verwendung von [RuCl(η^2 -H₂)(*S*-BINAP)₂]OTf **7** (BINAP = (1,1'-Binaphthalin-2,2'-diyl)bis(diphenylphosphoran)) **1c** und das zugehörige Lithiumenolat **6c** asymmetrisch zu protonieren. Die

Reaktion von **1c** mit einem Äquivalent **7** und H₂ (1 atm) in CH₂Cl₂ bei -78 °C lieferte **3c** (>95% Ausbeute, durch GLC bestimmt) nicht enantioselektiv, während die Umsetzung von **6c** unter den gleichen Bedingungen **3c** und **8**^[17] in >95% Ausbeuten (GLC) ergab, wobei (*S*)-**3c** mit 75% ee gebildet wurde (Schema 6).^[18] An der enantioselektiven Protonierung



Schema 6. Asymmetrische Protonierung von **6c**.

prochiraler Enolate besteht großes Interesse;^[19] die in Schema 6 beschriebene Umsetzung ist eine neue Methode zur asymmetrischen Protonierung von Enolethern. Weitere Arbeiten zum Einfluß chiraler Liganden im Ru(η^2 -H₂)-Komplex auf diese Reaktion sind im Gange.

Wir haben hier eine neuartige, durch [RuCl(η^2 -H₂)(dppe)₂]-OTf **4** katalysierte Hydrogenolyse von Trimethylsilylenolethern mit H₂ beschrieben. Die Si-O-Bindung wird dabei heterolytisch durch komplexierten Wasserstoff unter Bildung von Me₃SiH und einem Keton gespalten. Weiterhin konnten wir zeigen, daß die stöchiometrische, Ru(η^2 -H₂)-Komplex-unterstützte Protonierung eines prochiralen Lithiumenolats mit H₂ hohenantioselektiv (bis zu 75% ee) zum chiralen Keton führt.

Experimentelles

2 · 0.5 CH₂Cl₂: Die Synthese aus *cis*-[RuCl₂(dppe)₂] und NaOTf ähnelt der von [RuCl(dppe)₂]PF₆.^[14a] Eine Lösung von NaOTf (2.13 g, 12.4 mmol) und *cis*-[RuCl₂(dppe)₂] (10.0 g, 10.3 mmol) in einem Gemisch aus THF (100 mL) und EtOH (50 mL) wurde bei Raumtemperatur 12 h unter Argon (1 atm) gerührt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde der Rückstand mit CH₂Cl₂ (20 mL) extrahiert. Durch Zugabe von Hexan zum konzentrierten Extrakt wurden dunkelrote Kristalle von **2 · 0.5 CH₂Cl₂** (8.96 g, 7.97 mmol, 77%) erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (br.s, 4H), 2.56 (br.s, 2H), 2.65 (br.s, 2H), 6.78–7.76 (m, 40H); ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 55.6 (br.t, J = 12 Hz), 83.7 (br.t, J = 12 Hz); C,H-Analyse: C₅₃H₄₈ClF₃O₃P₄SRu · 0.5CH₂Cl₂: gef. (ber.): C 57.13 (57.12), H 4.57 (4.39).

7: Unter H₂ (1 atm) wurde mit einer Spritze HOTf (80 μ L) zu einer Lösung von **8** (1.152 g, 0.83 mmol) in einem Gemisch aus CH₂Cl₂ (10 mL) und THF (10 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Lösung von Gelb nach Rot wechselte. Die Zugabe von Hexan (50 mL) führte zum blaßroten Feststoff **7**, der abfiltriert, mit Hexan gewaschen (3 × 20 mL) und unter verminderter Druck getrocknet wurde (1.050 g, 0.68 mmol, 82%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = -9.11 (br., 2H), 5.2–8.8 (m, 64H); ein minimaler T_1 -Wert von 21 ms (400 Hz) bei 243 K wurde für das breite Signal bei δ = -9.11 erhalten, das dem η^2 -H₂-Liganden zuzuordnen ist; ³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.5 (t, J = 27 Hz), 26.3 (t, J = 27 Hz); C,H-Analyse: C₈₉H₆₆ClF₃O₃P₄SRu: gef. (ber.): C 69.74 (69.73), H 4.38 (4.34).

Asymmetrische Protonierung von **6c** mit **7** (Schema 6): Eine Lösung von **6c** wurde hergestellt, indem **1c** (25.0 mg, 0.10 mmol) mit Methylolithium

(0.10 mL einer 1.02 N Lösung in Et₂O, 0.10 mmol) in Et₂O (3 mL) 2 h bei Raumtemperatur unter N₂ (1 atm) umgesetzt wurde. Zu dieser Lösung wurde bei –78 °C unter H₂ (1 atm) eine Lösung von **7** (150 mg, 0.10 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben. Die Mischung wurde 4 h bei –78 °C unter H₂ gerührt, anschließend allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Durch GLC wurde **3c** nachgewiesen (>95% Ausbeute). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde der Rückstand mit Et₂O (3 × 5 mL) extrahiert. Die Reinigung des Extrakts durch Dünnschichtchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc 7/3) lieferte **3c** als hellgelbe Flüssigkeit (12 mg, 0.075 mmol, 75%). Umkristallisieren des Extraktionsrückstands aus CH₂Cl₂/Et₂O ergab **8** als gelben Feststoff (95 mg, 0.069 mmol, 69%). Die absolute Konfiguration von (*S*)-**3c** wurde anhand des spezifischen Drehwerts abgeleitet: [α]_D²⁰ = –30 (c = 0.40 in Dioxan); der Enantiomerenüberschuss (75% ee) wurde durch GLC (Trägergas: Helium, Säulentemperatur: 120 °C, 20:1 Aufteilungsverhältnis) an einer Cyclodextrin-Phase (ChiralDEX GT-A, 30 m) bestimmt: Retentionszeit: (*R*)-**3c**: 22.87 min (12.6%), (*S*)-**3c**: 24.01 min (87.4%).

Eingegangen am 18. Mai 1999 [Z13438]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3047–3050

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Enole • Protonierungen • Ruthenium • Silicium

- [1] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 451.
- [2] Neuere Beispiele: a) A. C. Ontko, J. F. Houli, R. C. Schnabel, D. M. Roddick, T. P. Fong, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **1998**, *17*, 5467; b) D. H. Lee, B. P. Patel, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1999**, 297; c) Z. Xu, I. Bytheway, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **1999**, *18*, 1761.
- [3] Neuere Übersichtsartikel: a) P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155; b) D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913; c) R. H. Morris, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1907; d) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 577, 111; e) S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2077; f) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577.
- [4] a) R. T. Hembre, S. McQueen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2141; b) R. T. Hembre, J. S. McQueen, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 798.
- [5] a) W. C. Chan, C. P. Lau, Y. Z. Chen, Y. Q. Fang, S. M. Ng, G. Jia, *Organometallics* **1997**, *16*, 34; b) H. S. Chu, C. P. Lau, K. Y. Wong, W. T. Wong, *Organometallics* **1998**, *17*, 2768.
- [6] V. I. Bakhmutov, E. V. Vorontsov, D. Y. Antonov, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 122.
- [7] Die unmittelbare Beteiligung von M(η^2 -H₂)-Komplexen an einer katalytischen Hydrierung wurde erstmals in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben: a) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, P. Frediani, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Organometallics* **1992**, *11*, 138; b) C. Bianchini, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, P. Frediani, A. Meli, L. A. Oro, M. Peruzzini, *Organometallics* **1992**, *11*, 3837; c) M. A. Esteruelas, J. Herrero, A. M. Lopez, L. A. Oro, M. Schulz, H. Werner, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4013.
- [8] Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540.
- [9] „Reductions in Organic Chemistry“: M. Hudlicky, *ACS Symp. Ser.* **1996**, *188*.
- [10] Beispiele: a) M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, Y. Yasunori, Y. Takegami, *Chem. Lett.* **1974**, 137; b) R. Kuwano, S. Okuda, Y. Ito, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3499.
- [11] Bei der katalytischen Hydrierung von Trimethylsilylenolethern treten die Ketone manchmal als Nebenprodukte auf. Dies wird mit der Reaktion der Enolether mit zufällig im Lösungsmittel vorhandenem Wasser erklärt.
- [12] Da die stöchiometrische Reaktion von **1c** (siehe Schema 2) mit **7** (siehe Schema 6) nicht enantioselektiv ist, nehmen wir an, daß die durch **4** (siehe Schema 4) katalysierte Hydrogenolyse der Trimethylsilylenolether über eine Protonierung des O-Atoms durch den aktivierten H₂-Liganden verläuft.^[13] Zunächst wird somit ein Enol gebildet, das in das entsprechende Keton umlagert.

- [13] Eine Untersuchung der Protonolyse von Silylenolethern hat gezeigt, daß bei *tert*-Butyldimethylsilylenolethern C-Protonierung auftrat; zu Trimethylsilylenolethern wurden jedoch keine Angaben gemacht: M. H. Novice, H. R. Seikaly, A. D. Seiz, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5835.
- [14] a) B. Chin, A. J. Lough, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, C. D'Agostino, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6278. b) Der pK_a-Wert von [RuCl(η^2 -H₂)(dppe)₂]PF₆ wurde auf 6.0 geschätzt.
- [15] a) E. P. Cappellani, S. D. Drouin, G. Jia, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3375. b) Der pK_a-Wert von [RuH(η^2 -H₂)(dppe)₂]PF₆ wurde auf 15.0 geschätzt.
- [16] Zur Bildung von 2-Cyclohexen-1-on durch Pd^{II}-katalysierte Dehydrosilylierung von **1a** siehe Y. Ito, T. Hirao, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1011.
- [17] H. Kawano, T. Ikariya, Y. Ishii, M. Saburi, S. Yoshikawa, Y. Uchida, H. Kumabayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1571.
- [18] Wir nehmen an, daß die enantioselektive Reaktion von **6c** mit **7** über C-Protonierung verläuft.^[12]
- [19] a) A. Yanagisawa, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Synlett* **1997**, 411, zit. Lit.; b) C. Fehr, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2566, zit. Lit.

Anwendung einer Selbstorganisationsstrategie beim Design selektiver Chemosensoren für Cu^{II}-Ionen*

Patrizia Grandini, Fabrizio Mancin, Paolo Tecilla,*
Paolo Scrimin und Umberto Tonellato*

Chemosensoren sind kleine abiotische Moleküle, die die Gegenwart einer zu analysierenden Molekülspezies anzeigen. Sie bestehen typischerweise aus zwei Komponenten: einer Erkennungsstelle, die das Zielsubstrat bindet, und ein Anzeigesystem, das die Bindung signalisiert.^[1] Bei Sensoren für Metallionen ist die Erkennungsstelle ein Metalle chelatisierendes Molekül, das so aufgebaut ist, daß es das gewünschte Ion selektiv bindet, und das Anzeigesystem ist häufig ein Fluorophor. Die beiden Komponenten sind normalerweise über ein Zwischenglied kovalent miteinander verknüpft, und die Komplexierung des Metallions bewirkt eine Änderung der Wellenlänge und/oder der Intensität der Emissionsbande des Fluorophors. Mit diesem Aufbau sind viele molekulare Sensoren zum Nachweis von Alkalimetall- und Übergangsmetallionen in Lösung entwickelt worden.^[1] Aus der letztgenannten Gruppe ist Cu^{II} von besonderem Interesse.^[2] So

[*] Prof. P. Tecilla,^[+] Prof. U. Tonellato, Dr. P. Grandini, Dr. F. Mancin, Prof. P. Scrimin
Dipartimento di Chimica Organica e
Centro CNR Meccanismi di Reazioni Organiche
Università di Padova
Via Marzolo 1, I-35131 Padova (Italien)
Fax: (+390) 49-8275239
E-mail: tecilla@mail.chor.unipd.it
tonum@mail.chor.unipd.it

[+] Neue Adresse:
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste
Via L. Giorgieri 1, I-34127 Trieste (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell' Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) im Rahmen des Projekts „Supramolecular Devices“ gefördert.