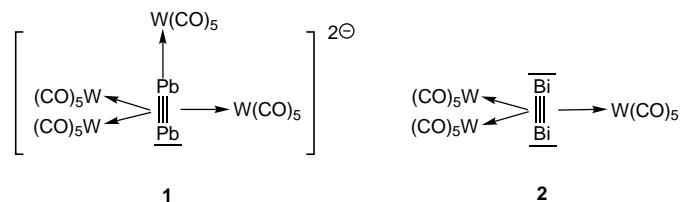


[5] NOE=nuclear Overhauser effect; ROE=rotating frame nuclear Overhauser effect.
 [6] dppb=Diphenylphosphanylbutan; cod=Cycloocta-1,5-dien.
 [7] J. Halpern, *Science* **1982**, *217*, 401–407.
 [8] J. Cavanagh, W. J. Fairbrother, A. G. Palmer III, N. J. Skelton, *Protein NMR Spectroscopy. Principles and Practice*, 1st ed., Academic Press, San Diego, **1996**.
 [9] D. Williamson, M. P. Neuhaus, *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH, New York, **1989**.
 [10] B. Reif, M. Hennig, C. Griesinger, *Science* **1997**, *276*, 1230–1233.
 [11] B. Reif, H. Steinhagen, B. Junker, M. Reggelin, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2006–2009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1903–1906.
 [12] Der Begriff „intermolekular“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass eine zeitlich begrenzter Kontakt zwischen den Moleküle besteht, eine *J*-Kopplung zwischen den wechselwirkenden Kernen aber fehlt.
 [13] N. R. Skrynnikov, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1999**, *137*, 276–280.
 [14] NOESY=nuclear Overhauser spectroscopy; GOESY=gradient-enhanced nuclear Overhauser spectroscopy; DPFGSE=double pulsed-field-gradient spin-echo.
 [15] K. Stott, J. Keeler, Q. N. Van, A. J. Shaka, *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 302–324.
 [16] K. Stott, J. Stonehouse, T. L. Hwang, J. Keeler, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4199–4200.
 [17] J. Barkemeyer, J. Bargon, H. Sengstschmidt, R. Freeman, *J. Magn. Reson. A* **1996**, *120*, 129–132.
 [18] H. Sengstschmidt, R. Freeman, J. Barkemeyer, J. Bargon, *J. Magn. Reson. A* **1996**, *120*, 249–257.
 [19] H. Kessler, S. Mronga, G. Gemmecker, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 527–557.
 [20] Semiempirische Strukturberechnungen ergaben, dass die *o*-Phenylprotonen H³ und das Proton H^{2b} im intermediären Komplex einander recht nahe sind.
 [21] C. J. Sleigh, S. B. Duckett, B. A. Messerle, *Chem. Commun.* **1996**, 2395–2396.
 [22] S. Hasnip, S. B. Duckett, D. R. Taylor, M. J. Taylor, *Chem. Commun.* **1998**, 923–924.
 [23] A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, J.-M. Lee, C. D. Warren, R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 811–813.

ten X nur wenig größer, als in den freien Teilchen X₂ (vgl. d(Bi-Bi)=2.66 Å in Bi_{2(g)}^[1] und 2.82 Å in [{W(CO)₅}₃Bi₂]^[3d]). Die drei W(CO)₅-Bausteine, welche die X₂-Einheit in der Achse des Moleküls symmetrisch umgeben, können daher als metallorganische Matrix gesehen werden, innerhalb derer diese Einheiten eingefangen sind.

Als isoelektronisches Analogon von Bi₂ sollte auch Pb₂²⁻ in dieser Weise stabilisiert werden können.^[4] Alle Versuche jedoch, dieses zugleich zu C₂²⁻ isoelektronische Fragment aufzubauen und in eine stabilisierende Matrix zu integrieren, waren bisher fehlgeschlagen. Wir berichten hier über die Synthese von **1**, das aus [K₂W₂(CO)₁₀] und Pb(NO₃)₂ gebildet und als Tetraphenylphosphoniumsalz in Form schwarzer, metallisch glänzender Kristalle erhalten wurde. [(Ph₄P)⁺]₂**1** löst sich in THF mit intensiv violetter Farbe, das IR- und das ¹³C-NMR-Spektrum dieser Lösung belegen das Vorliegen zweier Sorten von W(CO)₅-Einheiten in **1**. Als Vergleichsverbindung wurde deshalb die bekannte Verbindung [{W(CO)₅}₃Bi₂] **2** hergestellt.^[3d]



Diese Verbindung zeigt, wie für einen Komplex mit drei äquivalenten W(CO)₅-Einheiten zu erwarten ist, die spektroskopische Signatur von äquivalenten, koordinativ gebundenen W(CO)₅-Gruppen mit einer scharfen Bande bei 2054 cm⁻¹ und einer breiten, intensiven Absorption bei 1963 cm⁻¹. Das ν_{CO} -Bandenmuster von **1** ist deutlich komplexer und weist mit seinem Erscheinungsbild insgesamt und insbesondere mit zwei kurzweligen Banden bei 2057 und 2034 cm⁻¹, die zueinander in einem Intensitätsverhältnis von 1:3 stehen, darauf hin, dass in **1** zwei unterschiedliche Sätze von W(CO)₅-Gruppen vorhanden sind. Der anionische Charakter von **1** zeigt sich in einer Verschiebung des Schwerpunktes der ν_{CO} -Banden von 1980 cm⁻¹ in der Neutralverbindung **2** nach 1928 cm⁻¹ in **1**. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **1** tritt ein intensives Signal bei δ = 202.9, das sowohl ²⁰⁷Pb- als auch ¹⁸³W-Satelliten aufweist ($^2J_{Pb-C}$ = 34, $^1J_{W-C}$ = 124 Hz). Dieses Signal wird den äquatorialen Carbonylgruppen zugeordnet. Bei δ = 206.5 beobachtet man das Signal der axialen Carbonylgruppen der seitlich koordinierten W(CO)₅-Einheiten ($^2J_{Pb-C}$ = 26 Hz). Das schwächere Signal der axialen Carbonylgruppe der endständigen W(CO)₅-Einheit tritt bei δ = 208.4 auf ($^2J_{Pb-C}$ = 20, $^1J_{W-C}$ = 126 Hz). Intensitätsverhältnisse und Signallagen sprechen für die getroffene Zuordnung. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in **1** und **2** findet in deren UV/Vis-Spektren ihren Ausdruck. Der langwelligen Absorption von **2** (570 nm, ϵ = 11700 M⁻¹cm⁻¹) entspricht eine Absorption von **1** bei 583 nm (ϵ = 4500 M⁻¹cm⁻¹); die prominenten kürzerwelligen Absorbtionen (428 nm (ϵ = 12200 M⁻¹cm⁻¹) in **2**; 415 nm (ϵ = 6600 M⁻¹cm⁻¹) in **1**) sowie die Schultern (340 nm (ϵ =

Pb₂²⁻ als Ligand in [Ph₄P]₂[{W(CO)₅}₄Pb₂]^{**}

Peter Rutsch und Gottfried Huttner*

Professor Hans Brintzinger zum 65. Geburtstag gewidmet

Die schweren Elementhomologen des Distickstoffs sind nur in der Gasphase bei hohen Temperaturen stabil.^[1] In kondensierter Phase lassen sich solche Verbindungen durch Koordination an übergangsmetallorganische Bausteine stabilisieren.^[2, 3] Für die Elementdimere As₂, Sb₂ und Bi₂ hat sich als stabilisierendes Prinzip die Koordination der zweiatomigen Moleküle an drei seitlich gebundene 16-Valenzelektronen-Komplexfragmente besonders bewährt.^[3] In den wagenradförmigen Verbindungen [{W(CO)₅}₃X₂] (X = As, Sb, Bi) (**2**) sind die Abstände zwischen den Hauptgruppenelemen-

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Rutsch
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
 Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
 Fax: (+49) 6221-545-707
 E-mail: g.huttner@indi.aci.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) unterstützt.

13000 M⁻¹cm⁻¹) in **2**; 320 nm ($\varepsilon = 21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in **1**) entsprechen einander ebenfalls. Diese Banden liegen in einem Bereich, wie er für Bi₂ oder das isoelektronische PbTe in der Gasphase charakteristisch ist.^[1] Die Struktur von **1** ließ sich an Kristallen des Salzes $[(\text{Ph}_4\text{P})^+]_2\text{-1}$ bei 233 K ermitteln.^[5]

1 enthält eine hantelförmige Pb₂-Einheit, die wagenradförmig von drei W(CO)₅-Einheiten umgeben ist (W_b, Abbildung 1) und an einem Ende eine weitere W(CO)₅-Gruppe trägt (Pb1, W_a). Der Pb-W-Abstand zu der terminal gebundenen W(CO)₅-Gruppe beträgt 287 pm, die Pb-W-Abstände

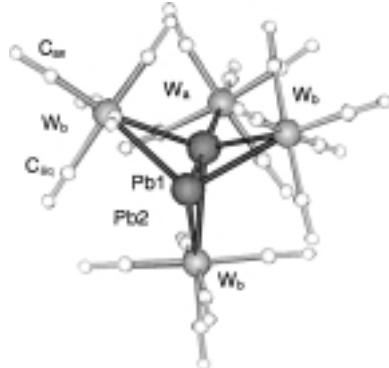


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall von $[(\text{Ph}_4\text{P})^+]_2\text{-1}$.^[6] Ausgewählte Bindungsängen [pm] und Winkel [°]: Pb1-Pb2 280.6(8), Pb1-W_a 287.1(8), Pb1-W_b 333.9(1), 326.3(9), 325.1(1), Pb2-W_b 320.2(1), 322.1(5), 322.0(1), W_b-C_{aq} 194.2(1)-204.1(3), W_a-C_{aq} 201.2(1)-205.3(1), W_b-C_{ax} 193.6(1)-195.6(1), W_a-C_{ax} 198.1(1); W_a-Pb1-Pb2 178.1(9), Pb1-W_b-Pb2 50.8(2)-51.4(2), W_b-Pb1-Pb2 62.1(2)-63.7(2), W_b-Pb2-Pb1 64.9(2)-67.1(2), W_a-Pb1-W_b 114.8(3)-117.9(3), W_b-Pb1-W_b 99.1(3)-103.4(3), W_b-Pb2-W_b 100.7(2)-107.3(3).

zu den Wolframzentren der seitlich gebundenen Einheiten sind mit Werten um 325 pm deutlich länger.^[7] Diese ungewöhnlich großen Bindungsängen entsprechen den ebenso ungewöhnlich großen Bi-W-Abständen in **2** (311 pm). Der Abstand zwischen den beiden Bleizentren in der Molekülachse von **1** beträgt nur 281 pm. Er ist der kürzeste bisher bekannt gewordene Pb-Pb-Abstand.^[6] Dieser Befund spricht dafür, die Pb₂-Einheit in **1** als Pb₂²⁻ zu interpretieren, das durch Koordination an die W(CO)₅-Einheiten stabilisiert ist. Als Anhaltspunkt für den bei Pb₂²⁻ zu erwarteten Abstand können die Bi-Bi-Abstände in Bi_{2(g)} (266 pm)^[1] und in **2** (282 pm)^[3d] gesehen werden. Wegen der geringeren Kernladung von Pb im Vergleich zu der von Bi zum einen und wegen der beiden negativen Ladungen in **1** zum anderen sollte der Pb-Pb-Abstand in Pb₂²⁻ länger als der Bi-Bi-Abstand im isoelektronischen Bi_{2(g)} sein. Der beobachtete Wert von 281 pm bei **1** entspricht dieser Erwartung und zeigt im Vergleich mit dem von **2** die elektronische Ähnlichkeit zwischen Pb₂²⁻ und Bi₂ in den Komplexen **1** bzw. **2**. Die terminale Koordination einer zusätzlichen W(CO)₅-Gruppe in **1** weist Pb₂²⁻ als auch end-on-koordinierende Lewis-Base aus.

Experimentelles

Synthese von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[(\text{W}(\text{CO})_5)_4\text{Pb}_2]$ $[(\text{Ph}_4\text{P})^+]_2\text{-1}$ (experimentelle Bedingungen siehe Lit. [8]; C,H-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg): Zu einer Suspension von 1350 mg KC₈ (10 mmol) in 200 mL THF werden 1755 mg

[W(CO)₆] (5 mmol) gegeben.^[8,9] Die farblose Mischung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Sie verfärbt sich zunehmend von Gelb über Gelbbraun nach Braun, wobei die anfangs starke CO-Entwicklung mit der Zeit zum Erliegen kommt. Absaugen durch Kieselgur gibt eine braune Lösung, aus der nach Einengen auf 10 mL und Versetzen mit 100 mL Diethylether 760 mg (1.04 mmol, 42%) [K₂W₂(CO)₁₀] als gelborangefarbenes Pulver ausfallen. Die Identität des Produktes ergibt sich aus dem Vergleich seines IR-Spektrums mit dem entsprechenden Spektrum von reinem [Na₂W₂(CO)₁₀].^[10] Für die Herstellung von **1** wird [K₂W₂(CO)₁₀] nicht isoliert, sondern es wird unmittelbar die Suspension verwendet, die nach Stöchiometrie und Ausbeute noch nicht umgesetztes KC₈ enthält. Der Reaktionsmischung werden 2 g Pb(NO₃)₂ (6 mmol) zugesetzt; sie wird nun weitere 36 Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Absaugen der schwarzen Suspension durch Kieselgur (5 cm) und Einengen auf 3 mL liefert ein violettes Öl, das chromatographisch an Kieselgel (15 cm) gereinigt wird. Nach Abtrennung von [W(CO)₆] und weiteren W(CO)₅-haltigen Verbindungen mit THF kann das Dikaliumsalz von **1** mit Ethanol in einer tiefvioletten Bande eluiert werden. Nach Einengen auf 5 mL wird eine Lösung von 1110 mg Ph₄PCl (3 mmol) in 5 mL EtOH zugegeben, worauf $[(\text{Ph}_4\text{P})^+]_2\text{-1}$ in Form schwarzer Kristallschuppen ausfällt. Nach vorsichtigem Dekantieren wird der Rückstand in wenig THF (\approx 3 mL) gelöst und zur Kristallisation mit Ethanol überschichtet. Nach 5 d erhält man 450 mg $[(\text{Ph}_4\text{P})^+]_2\text{-1}$ (0.19 mmol, 38% Ausbeute, bezogen auf [K₂W₂(CO)₁₀]) in Form schwarzer, metallisch glänzender Kristalle. ¹H-NMR: $\delta = 7.97$ -7.79 (m, 40 H; H_{arom}); ¹³C-NMR: $\delta = 208.4$ (m, ²J_{C,Pb} = 20, ¹J_{C,W} = 126 Hz, 1 C; C_{ax}), 206.5 (t, ²J_{C,Pb} = 26 Hz, 3 C; C_{ax}), 202.9 (m, ²J_{C,Pb} = 34, ¹J_{C,W} = 124 Hz, 16 C; C_{aq}), 135.8-118.4 (m, 48 C; C_{arom}); ³¹P-NMR: $\delta = 24.1$ (s, 2 P; Ph₄P); IR (THF): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2057 (w), 2034 (s), 2013 (vs), 1997 (vs), 1915 (br), 1869 (sh), 1858 cm⁻¹ (sh); UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 320$ (21000), 415 (6600), 583 nm (4500 M⁻¹cm⁻¹); Elementaranalyse (%): ber.: C 34.19, H 1.68; gef.: C 33.88, H 2.08.

Eingegangen am 22. März 2000 [Z 14880]

- [1] K. P. Huber, G. Herzberg in *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Vol. 4, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [2] C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Markó, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3054-3059.
- [3] a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *226*, C5-C8; b) B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, G. Huttner, *Organometallics* **1985**, *4*, 326-332; c) O. Scheidsteger, B. Sigwarth, U. Weber, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 210-211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 411; d) U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 707-710.
- [4] Die Bindungsdissoziationsenergie von Pb₂²⁻ ist nicht bekannt. Die experimentell bestimmte Abfolge der Dissoziationsenergien von Pb₂ (8 Valenzelektronen, 0.8 eV), PbBi (9 Valenzelektronen, 1.4 eV) und BiBi (10 Valenzelektronen, 2.0 eV) legt nahe, dass Pb₂²⁻ mit 10 Valenzelektronen vergleichsweise stabil sein sollte. Zu den Eigenschaften zweiatomiger Moleküle siehe Lit. [1].
- [5] Bei tieferen Temperaturen zerfallen die Kristalle von $[(\text{Ph}_4\text{P})^+]_2\text{-1}$ unter Beibehaltung ihres Habitus zu einem röntgenamorphen Pulver (zur Struktur von $[(\text{Ph}_4\text{P})^+]_2\text{-1}$ siehe Lit. [6]).
- [6] Kristallstrukturdaten: Die Röntgenstrukturanalyse wurde auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung durchgeführt ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71074$ Å). Datensammlung und -reduktion erfolgten unter Verwendung der Nonius-Software COLLECT.^[11] Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurde das SHELXTL-PLUS-Softwarepaket eingesetzt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit SHELXS-86 gelöst und mit SHELXL-93 verfeinert.^[12] Das Programm XMPA wurde zur graphischen Bearbeitung der Daten verwendet.^[13] Die Abbildung wurde mit WINRAY-32 erstellt.^[14] Die Verfeinerung erfolgte anisotrop gegen F². Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen eingesetzt. Strukturdaten von **1**: Raumgruppe P₁, $a = 12.343(3)$, $b = 12.806(3)$, $c = 24.605(5)$ Å, $\alpha = 96.69(3)$, $\beta = 96.94(3)$, $\gamma = 110.85(3)$ °, $V = 3554 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.232 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 61.8$ °, $Z = 2$, 41927 gemessene Reflexe, 21593 unabhängige Reflexe, davon beobachtet 12537 ($I > 2\sigma(I)$), 868 verfeinerte Parameter, $R = 0.051$, $R_w = 0.113$, Restelektronendichte $\leq 4.39 \times 10^{-6}$ e pm⁻³. (Eine Übersicht über mehr als 250 bisher röntgenographisch bestimmte Pb-Pb-Abstände findet sich in der Datenbank des

Cambridge Crystallographic Data Centre (Stand 1999): F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187–204.) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-141592“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[7] Die Abstände zu Pb1, das die terminale W(CO)₅-Gruppe trägt, sind durchwegs etwas länger als die W_b-Pb2-Abstände zum nicht terminal koordinierten Pb-Zentrum (siehe Abbildung 1).

[8] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 217–227.

[9] a) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814–2819; b) J. Maher, R. Beatty, R. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354–1361; c) J. Ellis, S. Hentges, D. Kalina, G. Hagen, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 79–93.

[10] E. Lindner, H. Behrens, S. Birkle, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 165–175.

[11] COLLECT, Software zur Datensammlung, Nonius, **1998**; <http://www.nonius.com>.

[12] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**; <http://www.shelx.uni-ac.gwdg.de/shelx/index.html>; c) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch, Birmingham, **1974**.

[13] L. Zsolnai, G. Huttner, XPMA, Universität Heidelberg, **1998**; <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54/xpm.html>.

[14] R. Soltek, G. Huttner, WINRAY-32, Universität Heidelberg, **1998**; <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54>.

racemische Produkte, wohingegen nichtracemische Katalysatoren zu nichtracemischen Produkten führen. Kürzlich wurde eine Strategie zur enantioselektiven Desaktivierung mit racemischen Katalysatoren vorgestellt, deren asymmetrische Induktion allerdings nicht stärker ist als bei enantiomerenreinen Katalysatoren und in der selektiven Komplexierung und Desaktivierung mit einem „chiralen Gift“ notwendig ist [Schema 1; 3a) und 3b)].^[2]

Dagegen kann ein „chiraler Aktivator“ selektiv einen Komplex mit einem racemischen Katalysator bilden und dabei ein Enantiomer des racemischen Katalysators eher aktivieren als desaktivieren. Das führt nicht nur zu einer höheren Enantioselektivität als bei der Reaktion mit enantiomerenreinen Katalysatoren ($x_{\text{akt}} \gg x$), sondern auch zu einer höheren Katalysatorseffizienz [$k_{\text{akt}} \gg k$; Schema 1; 2a)].^[3] Sogar mit einer nicht bevorzugten Komplexierung kann eine asymmetrische Aktivierung erzielt werden [Schema 1; 2b)]. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Turnover-Frequenzen (katalytische Aktivität) der aktivierten Diastereomere zurückführen ($k_{\text{akt}} > k'_{\text{akt}}$), die von den eingesetzten Substraten abhängen.^[3d] Wir stellen hier eine Methode zur asymmetrischen Aktivierung/Desaktivierung vor, mit der unabhängig von den eingesetzten Substraten [Schema 1; 1)] eine höhere Enantioselektivität erzielt werden kann, indem die Unterschiede der beiden Enantiomere des eingesetzten Katalysators bezüglich ihrer katalytischen Aktivität maximiert werden.

Die bevorzugte Komplexbildung von $[\text{RuCl}_2((R)\text{-binap})]$ (binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl)^[4] mit (R)-3,3'-Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-binaphthol (dm-dabn)^[5] ließ sich durch Simulation gut erklären (Abbildung 1a). Wie erwartet führte die Zugabe von racemischem $[\text{RuCl}_2(\text{binap})]$ zu 0.5 Moläquivalenten (R)-dm-dabn ausschließlich zum diastereomerenreinen Komplex $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((R)\text{-binap})]$. Selbst mit einem Überschuss an (R)-dm-dabn in CDCl_3 bei Raumtemperatur lieferte racemisches $[\text{RuCl}_2(\text{binap})]$ nur $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((R)\text{-binap})]$ und nicht $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((S)\text{-binap})]$. Dieser Komplex war im ¹H-NMR-Spektrum nicht nachweisbar, das nur einen Signalsatz für die Aminprotonen enthielt ($[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((R)\text{-binap})]$): $\delta = 3.80, 4.69$ (Amin-H)). Die (R)/(R)-Konfiguration des $[\text{RuCl}_2(\text{dm-dabn})(\text{binap})]$ -Diastereomers konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] bestätigt werden (Abbildung 1b).

Die Struktur lässt erkennen, warum kein Komplex aus einem Gemisch aus $[\text{RuCl}_2((S)\text{-binap})]$ und (R)-dm-dabn gebildet wird: Dies liegt an der sterischen Abstoßung zwischen der Arylgruppe von (S)-binap und der Methylgruppe von (R)-dm-dabn (Abbildung 1a). Allerdings lieferte das verbleibende $[\text{RuCl}_2((S)\text{-binap})]$ einen Komplex mit enantiomerenreinem (S,S)- bzw. (R,R)-Diphenylethylendiamin (dpen).^[7,8] Die beiden unterschiedlichen Rutheniumdichlorokomplexe, die mit dm-dabn und dpen entstehen, können unter Hydrierungsbedingungen weiter in Mono- oder Dihydrido-Ruthenium-Spezies überführt werden,^[9, 10] wobei der dm-dabn-Komplex unter diesen Bedingungen katalytisch weitaus weniger aktiv ist (Tabelle 1).

Ein racemischer $[\text{Ru}(\text{dm-binap})]$ -Katalysator^[9f, 11] erreicht demzufolge bei der Carbonylhydrierung eine höhere Enan-

Asymmetrische Aktivierung/Desaktivierung von racemischen Ruthenium-Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von Ketonen**

Koichi Mikami,* Toshinobu Korenaga,
Takeshi Ohkuma und Ryoji Noyori

Bei katalytischen asymmetrischen Reaktionen^[1] erhält man bei Verwendung von racemischen Katalysatoren lediglich

[*] Prof. Dr. K. Mikami, Dr. T. Korenaga
Department of Chemical Technology
Tokyo Institute of Technology
Okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 (Japan)
Fax: (+81) 3-5734-2776
E-mail: kmikami@o.cc.titech.ac.jp
Prof. Dr. T. Ohkuma, Prof. Dr. R. Noyori
Department of Chemistry and Molecular Chirality
Research Unit, Nagoya University
Chikusa, Nagoya 464-8602 (Japan)

[**] Wir danken Dr. H. Kumobayashi und Dr. N. Sayo von Takasago International Corp. für die Bereitstellung der binap-Liganden. Ebenfalls danken wir K. Yoza von Nippon Bruker Co. für die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{RuCl}_2(\text{dm-dabn})(\text{binap})]$. Dieses Projekt wurde unterstützt durch das japanische Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Förder-Nr. 07CE2004, 09238209 und 10208204) und durch Forschungsstipendien der japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.