

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)<sub>5</sub>-Gruppe trägt, sind durchwegs etwas länger als die W<sub>b</sub>-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)].<sup>[2]</sup>

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)].<sup>[3]</sup> 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.<sup>[3d]</sup> 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)<sup>[4]</sup> mit (R)-3,3'-Dimethyl-2,2'-diamino-1,1'-binaphthol (dm-dabn)<sup>[5]</sup> 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  $\text{CDCl}_3$  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 <sup>1</sup>H-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<sup>[6]</sup> 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).<sup>[7,8]</sup> Die beiden unterschiedlichen Rutheniumdichlorokomplexe, die mit dm-dabn und dpen entstehen, können unter Hydrierungsbedingungen weiter in Mono- oder Dihydrido-Ruthenium-Spezies überführt werden,<sup>[9, 10]</sup> wobei der dm-dabn-Komplex unter diesen Bedingungen katalytisch weitaus weniger aktiv ist (Tabelle 1).

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

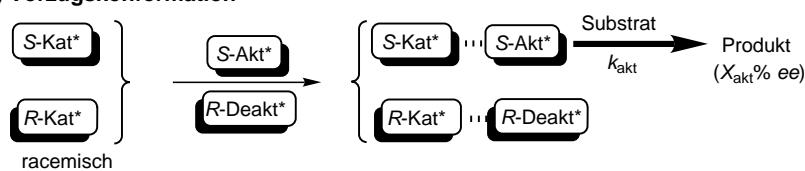
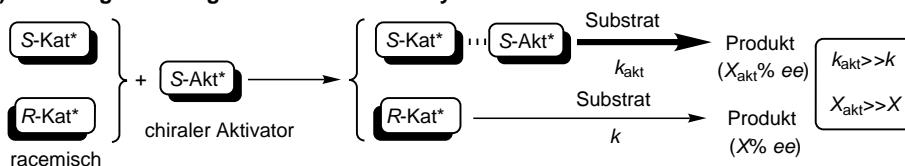
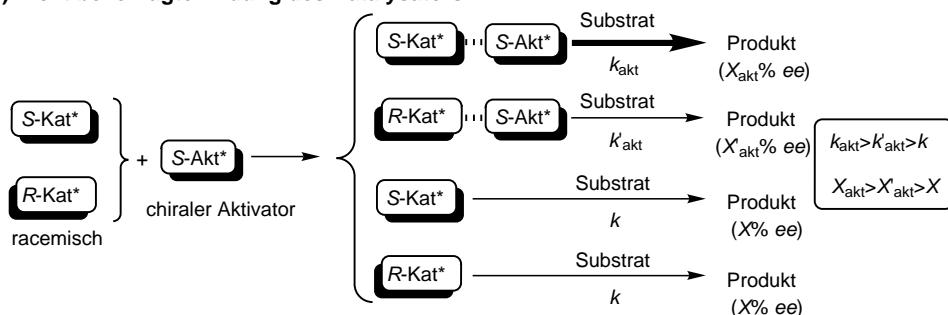
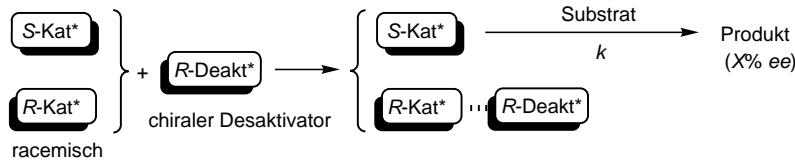
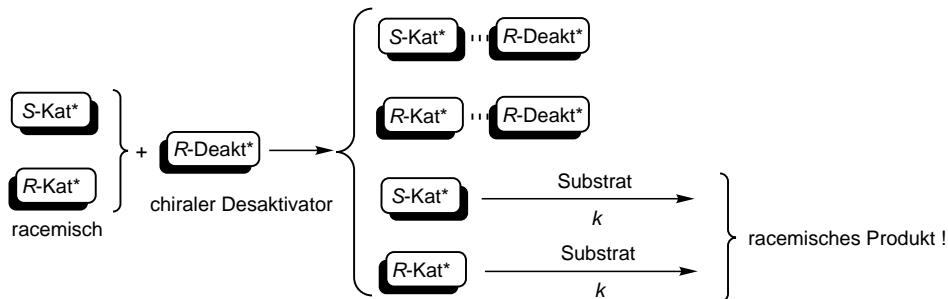
## Asymmetrische Aktivierung/Desaktivierung von racemischen Ruthenium-Katalysatoren für die enantioselektive Hydrierung von Ketonen\*\*

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

Bei katalytischen asymmetrischen Reaktionen<sup>[1]</sup> 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.

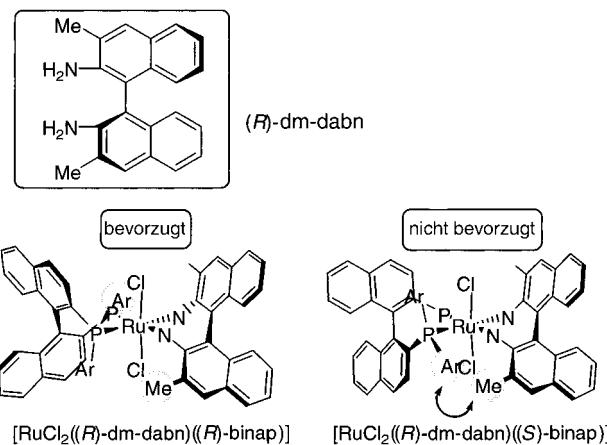
**1) Asymmetrische Aktivierung/Desaktivierung****a) Vorzugskonformation****2) Asymmetrische Aktivierung****a) Bevorzugte Bildung des aktivierte Katalysators****b) Nicht bevorzugte Bildung des Katalysators****3) Asymmetrische Desaktivierung****a) Bevorzugte Bildung des desaktivierte Katalysators****b) Nicht bevorzugte Bildung des desaktivierte Katalysators**

Schema 1. Asymmetrische Aktivierung/Desaktivierung.

tioselektivität durch Aktivierung/Desaktivierung mit aufeinander folgender Zugabe von zwei verschiedenen Typen von chiralen Diaminen als durch einfache Aktivierung.<sup>[3d]</sup> Das Gemisch aus  $[\text{RuCl}_2((\pm)\text{-dm-binap})(\text{dmf})_n]$  und 0.6 Äquiv. (*R*)-dm-dabn in Dichlormethan wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Dichlormethans unter verminderter Druck wurden 0.5 Äquiv. (*S,S*)-dpen in 2-Propanol zugegeben. Dies führte selektiv zu den Komplexen  $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((R)\text{-dm-binap})]$  bzw.

$[\text{RuCl}_2((S,S)\text{-dpen})((R)\text{-dm-binap})]$ . Die enantioselektive Hydrierung wurde nach der Zugabe von KOH und verschiedenen Ketonen (**4**, **6–8**) zu dem Gemisch aus  $[\text{RuCl}_2(\text{dm-binap})(\text{dmf})_n]$  **1**, (*R*)-dm-dabn **2** und (*S,S*)-dpen **3** durchgeführt. Die Effizienz dieser Aktivierungs-/Desaktivierungs methode spiegelt sich in der hohen Enantioselektivität bei der Hydrierung wider, unabhängig davon, welche Ketonsubstrate eingesetzt werden, verglichen mit der Enantioselektivität, die man mit  $[\text{RuCl}_2((S,S)\text{-dpen})((\pm)\text{-dm-binap})]$  bei gleicher

a)



b)

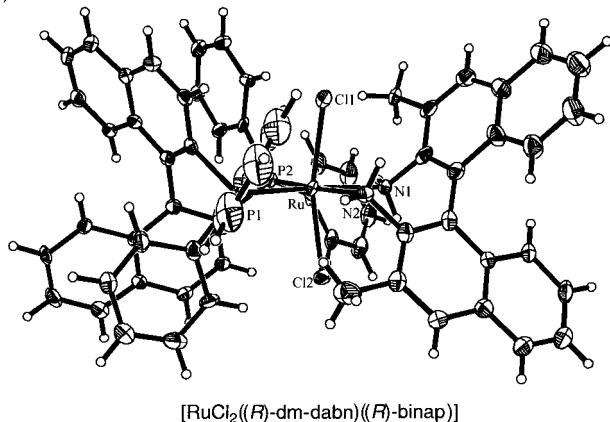


Abbildung 1. a) Modellierung von  $[\text{RuCl}_2(\text{dm-dabn})((R)\text{-binap})]$ . b) Struktur von  $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((R)\text{-binap})]$  im Kristall. Ausgesuchte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ru-Cl1 2.418(4), Ru-Cl2 2.401(3), Ru-P1 2.273(3), Ru-P2 2.270(4), Ru-N1 2.228(9), Ru-N2 2.263(10); Cl1-Ru-Cl2 165.34(11), P1-Ru-P2 89.80(12), N1-Ru-N2 80.1(4).

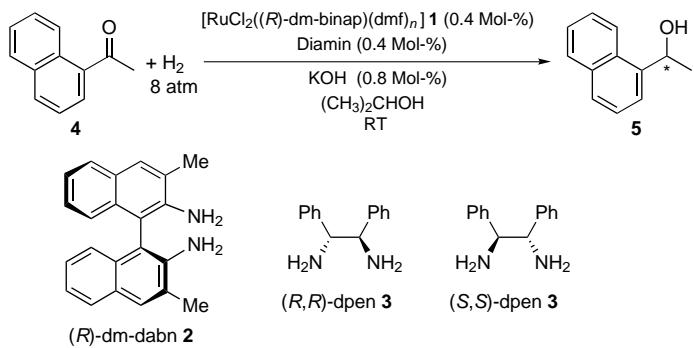
Temperatur und gleichem Druck erhält (Tabelle 2). So wurde  $(R)\text{-1-(1-Naphthyl)-ethanol}$ <sup>[12]</sup> **5** quantitativ mit 96 % ee erhalten. Auch 2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexenon<sup>[3d, 9d, 13]</sup> **9** konnte nach Wechsel der Konfiguration des dpen-Komplexes von  $(S,S)$  nach  $(R,R)$  mit hoher Enantioselektivität hydriert werden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass wir eine Strategie zur asymmetrischen Aktivierung/Desaktivierung entwickelt haben, die unabhängig von den eingesetzten Ketonsubstraten zu einer hohen Enantioselektivität bei der Hydrierung führt, indem die Unterschiede der beiden Enantiomere eines chiralen Katalysators hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität maximiert werden. Die vorliegende Aktivierungs-/Desaktivierungsmethode kann daher als Paradigmenwechsel in der Katalyse angesehen werden.

### Experimentelles

**5: 1** (10.5 mg, 10  $\mu\text{mol}$ ) und **2** (1.9 mg, 6  $\mu\text{mol}$ ) wurden in einen Autoklaven gegeben; nach Austausch der Luft gegen Argon wurde Dichlormethan (3.3 mL) im Argonstrom zugefügt. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Nach Zugabe von **3** (1.0 mg, 4.5  $\mu\text{mol}$ ) und erneutem Austausch

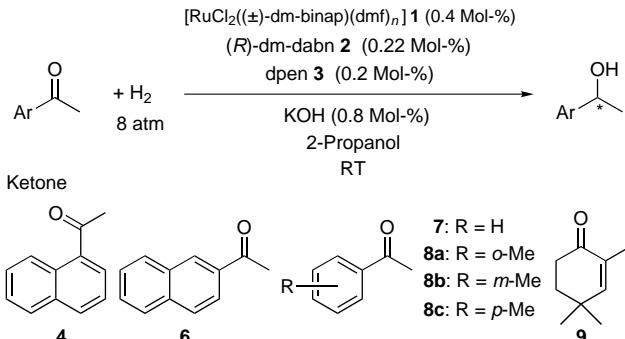
Tabelle 1. Hydrierung von 1'-Acetonaphthon **4** in Gegenwart von  $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-binap})]$  und verschiedenen Diaminen.



Diamin	<i>t</i> [h]	ee [%] von <b>5</b>	Ausb. [%] an <b>5</b>
(ohne)	14	4 ( <i>R</i> )	4
(R)-dm-dabn <b>2</b>	14	7 ( <i>R</i> )	6
(R,R)-dpen <b>3</b>	4	> 99 ( <i>S</i> ) <sup>[a]</sup>	> 99
(S,S)-dpen <b>3</b>	4	56 ( <i>S</i> )	> 99

[a] Das Enantiomerenpaar  $(S)\text{-1/(S,S)-3}$  ergab  $(R)\text{-5}$  (> 99 % ee).

Tabelle 2. Hydrierung von Ketonen durch racemisches  $[\text{RuCl}_2(\text{dm-binap})]$  mit asymmetrischer Aktivierung/Desaktivierung.



Keton	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<i>t</i> [h]	ee [%]	Ausb. [%]
<b>4</b>	ja	( <i>S,S</i> )	4	96 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>4</b>	nein	( <i>S,S</i> )	4	80 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>6</b>	ja	( <i>S,S</i> )	4	91 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>6</b>	nein	( <i>S,S</i> )	4	45 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>7</b>	ja	( <i>S,S</i> )	4	95 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>7</b>	nein	( <i>S,S</i> )	4	70 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>8a</b>	ja	( <i>S,S</i> )	4	95 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>8a</b>	nein	( <i>S,S</i> )	4	82 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>8b</b>	ja	( <i>S,S</i> )	6	95 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>8b</b>	nein	( <i>S,S</i> )	4	60 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>8c</b>	ja	( <i>S,S</i> )	4	93 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>8c</b>	nein	( <i>S,S</i> )	4	60 ( <i>R</i> )	> 99	
<b>9</b>	ja	( <i>R,R</i> )	4	92 ( <i>R</i> )	> 99 <sup>[a]</sup>	
<b>9</b>	nein	( <i>R,R</i> )	4	84 ( <i>R</i> )	> 99 <sup>[a]</sup>	

[a] Es wurde racemisches  $[\text{RuCl}_2(\text{Tol-binap})]$  verwendet; Tol-binap = (2,2'-Bis(di-4-tolylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl).

der Luft im Autoklaven gegen Argon wurden 2-Propanol (2.8 mL) und KOH in 2-Propanol (0.5 M, 40  $\mu\text{L}$ , 20  $\mu\text{mol}$ ) im Argonstrom zugegeben; es wurde weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde 1'-Acetonaphthon (**4**; 0.38 mL, 2.5 mmol) unter Argon bei Raumtemperatur in den Autoklaven gegeben und danach Wasserstoff (8 atm) eingeleitet. Die Lösung wurde 4 h kräftig bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Filtration durch eine mit Kieselgel beschickte Säule gereinigt. Ausbeute und Enantiomerenreinheit des Produkts **5** wurden durch GC an chiraler

stationärer Phase bestimmt (>99%, 96% ee (R)). Das Produkt konnte alternativ durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt werden (Hexan/Ethylacetat 5:1); man erhielt 426 mg **5** (99%).  $[\alpha]_D^{28} = +75.5$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); (Lit. [12] $[\alpha]_D^{25} = +78.9$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), (R)-Isomer);  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.59$  (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.90 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H; OH), 5.59 (dq,  $J = 3.6$ , 6.6 Hz, 1H; CH), 7.37–7.51 (m, 3H; Aryl-H), 7.60 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1H; Aryl-H), 7.70 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H; Aryl-H), 7.78–7.81 (m, 1H; Aryl-H), 8.02–8.05 (m, 1H; Aryl-H); GC (Säule: CP-Cyclodextrin- $\beta$ -2,3,6-M-19, Innendurchmesser 0.25 mm  $\times$  25 m, Chrompack; Trägergas Stickstoff (75 kPa); Säulentemperatur 160 °C; Injektionstemperatur 190 °C; Trennverhältnis 100:1), Retentionszeiten ( $t_R$ ): (R)-(+)-**5**: 32.7 min (98.1%), (R)-(-)-**5**: 31.6 min (1.9%), **4**: 21.3 min (0%).

Eingegangen am 13. April 2000 [Z14986]

- [1] a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**; b) H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, VCH, Weinheim, **1993**; c) *Catalytic Asymmetric Synthesis, Bd. I und II* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993** und **2000**; d) H. B. Kagan, *Comprehensive Organic Chemistry, Bd. 8*, Pergamon, Oxford, **1992**; e) *Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: B. Bosnich), Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, **1986**.
- [2] a) N. W. Alcock, J. M. Brown, P. J. Maddox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1532–1534; b) J. M. Brown, P. J. Maddox, *Chirality* **1991**, 3, 345–354; c) K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 789–790; d) J. W. Faller, J. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 804–805; e) J. W. Faller, M. Tokunaga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7359–7362; f) J. W. Faller, D. W. I. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1217–1218; g) R. Sablong, J. A. Osborn, J. W. Faller, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 65–70.
- [3] a) S. Matsukawa, K. Mikami, *Enantiomer* **1996**, 1, 69–73; b) K. Mikami, S. Matsukawa, *Nature* **1997**, 385, 613–615; c) S. Matsukawa, K. Mikami, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 815–816; d) T. Ohkuma, H. Doucet, T. Pham, K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1086–1087; e) K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, T. Ohkuma, T. Pham, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 517–519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 495–497.
- [4] M. Kitamura, M. Tokunaga, T. Ohkuma, R. Noyori, *Org. Synth.* **1993**, 71, 1–13.
- [5] Die Abkürzung dm-dabn leitet sich von der Abkürzung DABN für 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin ab: K. J. Brown, M. S. Berry, J. R. Murdoch, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4345–4349.
- [6] Der Einkristall wurde in einem Dichlormethan/Diethylether/Hexan-Gemisch bei Raumtemperatur gezüchtet. Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Bruker-SMART-1000-Diffraktometer durchgeführt (Graphitmonochromator,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden bestimmt und durch Fourier-Techniken erweitert. Kristalldaten für  $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((R)\text{-binap})]$ :  $\text{C}_{66}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ , rötlich-orange, Kristallmaße 0.07  $\times$  0.17  $\times$  0.22 mm, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12$  (Nr. 18),  $a = 20.822(3)$ ,  $b = 22.130(3)$ ,  $c = 13.1320(18)$  Å,  $V = 6051.2(14)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.215$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.43$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 103$  K, 10304 unabhängige Reflexe, davon wurden 6256 mit  $I > 2\sigma(I)$  ( $2\theta_{\text{max.}} = 24.7^\circ$ ) zur Bestimmung der Struktur verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurde einbezogen, jedoch nicht verfeinert.  $R = 0.095$ ,  $wR2 = 0.2116$ . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-144099“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der 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] a) P. Manganey, T. Tejero, A. Alexakis, F. Grosjean, J. Normant, *Synthesis* **1988**, 255–257; b) S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1993**, 71, 22–29.
- [8]  $^1\text{H-NMR}$ -Daten für das Gemisch aus  $[\text{RuCl}_2((S,S)\text{-dpen})((S)\text{-binap})]$  und  $[\text{RuCl}_2((R)\text{-dm-dabn})((R)\text{-binap})]$ :  $\delta = 2.92$  (m, 2H;  $\text{NH}_2$  von dpen), 3.19 (m, 2H;  $\text{NH}_2$  von dpen), 3.80 (d,  $J = 9.6$  Hz, 2H;  $\text{NH}_2$  von dm-dabn), 4.20 (m, 2H;  $\text{CH-NH}_2$  von dpen), 4.69 (d,  $J = 9.6$  Hz, 2H;  $\text{NH}_2$  von dm-dabn).
- [9] Hydrierung von Ketonen durch  $[\text{RuCl}_2(\text{dpen})(\text{binap})]$ -Komplexe: a) T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2675–2676; b) T. Ohkuma, H. Ooka, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10417–10418; c) T. Ohkuma, H. Ooka, M. Yamakawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4872–4873; d) T. Ohkuma, H. Ikehira, T. Ikariya, R. Noyori, *Synlett* **1997**, 467–468; e) H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murata, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1792–1796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1703–1707; f) T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Doucet, T. Pham, M. Kozawa, K. Murata, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13529–13530.
- [10] Sechsgliedriger cyclischer Übergangszustand: a) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1466–1478; b) K. Murata, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2186–2187; c) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 297–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285–288; d) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97–102; Dihydrido-Ruthenium-Spezies: e) A. Aranyos, G. Csjernyik, K. J. Szabó, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **1999**, 351–352, zit. Lit.; Monohydrido-Ruthenium-Spezies: f) H. Kawano, T. Ikariya, Y. Ishii, M. Saburi, S. Yoshikawa, Y. Uchida, H. Kumobayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1571–1575, zit. Lit.
- [11] dm-binap = Xylbinap (2,2'-Bis(di-3,5-xylylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl): a) K. Mashima, Y. Matsumura, K. Kusano, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, S. Akutagawa, H. Takaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 609–610; b) K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, Y. Matsumura, K. Nozaki, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, S. Akutagawa, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3064–3076.
- [12] P. D. Theisen, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2374–2378; W. H. Pirkle, S. D. Beare, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5485–5487.
- [13] K. Mori, P. Puapoomcharoen, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1053–1056.