

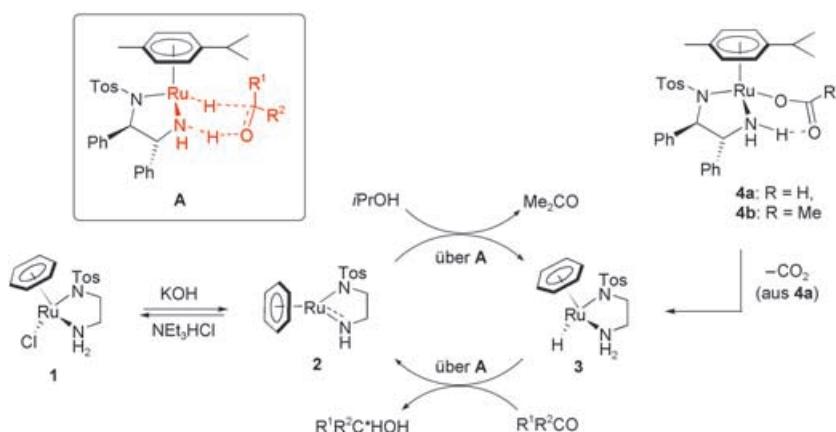
Bifunktionale Metall-Ligand-Katalyse: Hydrierungen und neue Reaktionen an der Metall-(Di)amin-Einheit**

Kilian Muñiz*

Stichwörter:

Diamine · Homogene Katalyse · Hydrierungen · Reduktionen · Übergangsmetalle

Die ligandunterstützte heterolytische Spaltung von H_2 wurde erstmals von Fryzuk und Mitarbeitern bei Arbeiten mit metallorganischen Rhodium- und Iridium-Amidkomplexen beobachtet.^[1] Die allgemeine Bedeutung einer reversiblen Speicherung von Wasserstoff in Übergangsmetallkomplexen wurde später von Crabtree aufgezeigt, entsprechende Versuche blieben aber auf die stöchiometrische Bildung von Hydriden von Iridium-Amidkomplexen beschränkt.^[2] In den Jahren ab 1996 entwickelten Noyori und Mitarbeiter mehrere Ruthenium-Diaminkomplexe, die konzeptionell neuartige enantioselektive Hydrierprozesse ermöglichen und damit die Grundlage für eine rationale Entwicklung chiraler Katalysatoren für die Keto- und Iminreduktion mit bis dahin unerreichter Aktivität legten.^[3] Im Wesentlichen besteht die Aufgabe eines solchen Katalysators im konzentrierten Transfer von Wasserstoff entlang einer Hydrid-Ruthenium-Diamin-Einheit. Falls das Diamin oder die verbleibende Koordinationssphäre des Metalls eine definierte stereochemische Umge-



Schema 1. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung von Ketonen.

bung bereitstellen, wird ein enantioselektiver Ablauf realisiert (z.B. Struktur A, Schema 1).

Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Arten von Reaktionen entwickelt. Transferhydrierungen von Ketonen und Iminen verwenden entweder 2-Propanol oder Ameisensäure/Triethylamin-Azeotrop als Wasserstoffquelle.^[3a,c,d] Der Gesamtablauf der Reaktion wurde in einer bemerkenswerten Studie bestimmt, in der alle beteiligten aktiven Metallkomplexe des Katalyzyklus isoliert wurden.^[4] Üblicherweise wird der Katalysator **in situ** aus dem Präkatalysator **1** durch Einwirkung von Base mit nachfolgender HCl-Eliminierung erzeugt. Das entstandene niederkoordinierte Rutheniumamid **2** wechselt mit 2-Propanol (**A**, $R^1 = R^2 = Me$) und nimmt über einen konzertierten Schritt Hydrid und Proton auf, wodurch sich der eigentliche Hydrid-Katalysator **3** bildet. Die Reduktion des Carbonyls vollzieht sich erneut über den Übergangszustand **A** ($R^1 \neq R^2$) und verläuft gänzlich ohne Metall-Car-

bonyl-Wechselwirkung unter Bildung des chiralen Alkohol- oder Aminprodukts und **2**. Im Prinzip kann eine derartige Reaktion an der Ru-NH-Oberfläche endlos zwischen den beiden beteiligten katalytisch aktiven Komplexen **2** und **3** ablaufen (Schema 1).

Vor kurzem ist durch Ikariya und Mitarbeiter erstmals der genaue Ablauf der Katalysatorbildung bei Transferhydrierungen in Triethylamin/Ameisensäure-Azeotrop untersucht worden, zudem wurde die Kristallstruktur eines Übergangszustandsanalogons aufgeklärt.^[5] Ausgehend von dem isolierten Rutheniumamid **2**^[4] führt die Reaktion mit Ameisensäure bei $-40^\circ C$ in THF zu dem diastereomerenreinen Formiatkomplex **4a**. Dieser Befund bestätigt erneut, dass die Bildung des eigentlichen Hydridkatalysators vollständig stereoselektiv verläuft.^[4] Wie man es von einer hochreaktiven direkten Katalysatorvorstufe erwarten würde, erwies sich **4a** als zu instabil, um eine Festkörperstruktur zu erhalten. Der vergleichbare Acetatkomplex **4b** konnte hingegen

[*] Dr. K. Muñiz

Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

Fax: (+49) 228-735-813

E-mail: kilian.muniz@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Verwendete Abkürzungen: S/C = Verhältnis Substrat/Katalysator, TON = Gesamtumsatzzahl. Zur Vereinfachung sind in den Schemata 1 und 3 die Liganden 1,2-Diphenylethyldiamin und η^6 -Cymol als Ethylendiamin und Benzol wiedergegeben.

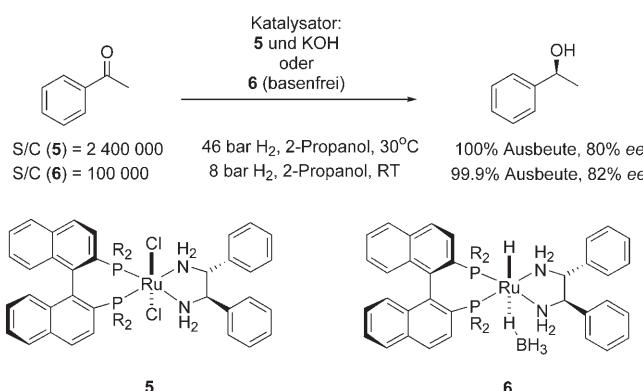
kristallisiert werden. Seine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die erwartete Absolutkonfiguration am Ru-Zentralatom und lässt eine kurze Bindung von 2.77 Å zwischen der Carbonylgruppe und der NH₂-Einheit erkennen. Kinetische NMR-Untersuchungen zur Decarboxylierung von **4a** ergaben eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Substratkonzentration. Es wurden Aktivierungsparameter von $\Delta H^\ddagger = 76 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt, wobei der negative Wert der Aktivierungsentropie darauf hinweist, dass in einem intramolekularen Prozess der Hydrierkatalysator **3b** aus **4a** entsteht. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch eine Un-

möglich ist.^[3b] Zum Beispiel erwies sich ein Binap-Ru^{II}-Komplex mit einem 1,4-Diaminliganden als geeigneter Prækatalysator für die enantioselektive Hydrierung von Tetralonen,^[7a,b] einer Substratklasse, die sich für die herkömmlichen 1,2-Diamin-Chelatkatalysatoren wie **5** als problematisch erwies. Schließlich hat die Verwendung von Pyridinylaminen eine effiziente Katalysatorklasse für die enantioselektive Hydrierung von *tert*-Alkylketonen aufgezeigt.^[7c,d]

Um die Mechanismen dieser hocheffizienten Katalysen zu verstehen, wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt,^[8] und die genaue Arbeitsweise von Katalysatoren wie **5** wurde 2003 durch Noyori und Mitarbeiter auf-

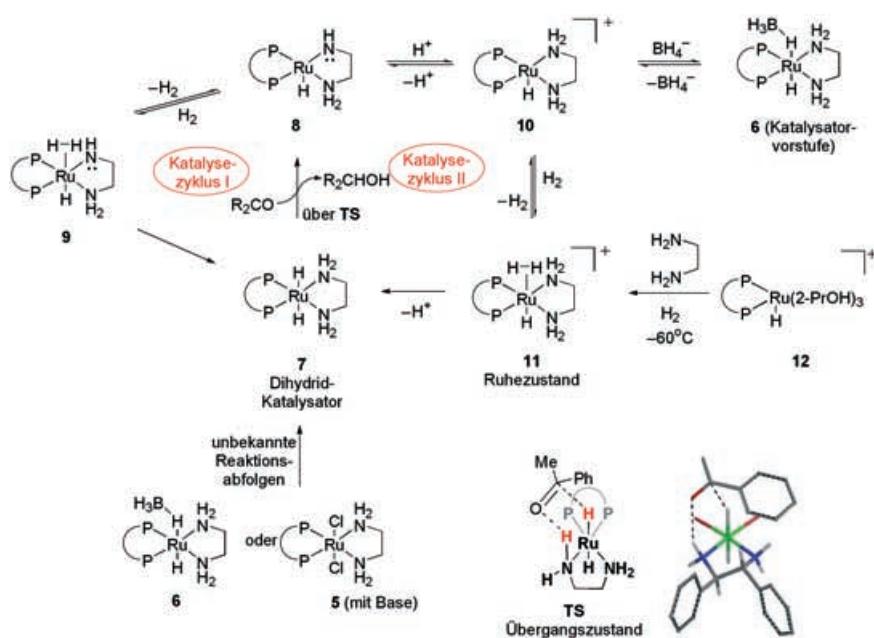
geklärt.^[9a] Die strukturell definierte Hydrid-Borhydrid-Ruthenium-Vorstufe **6**,^[9b] die auch ohne Basezusatz Hydrierungen initiiert, diente als Ausgangsverbindung zur Aufklärung der Reaktionskinetiken und der Einflüsse von Solvens, Base und Wasserstoffdruck auf das Gesamtreaktionsprofil. Zwei konkurrierende Katalysezyklen erwiesen sich als entscheidend. In beiden entsteht ausgehend von **6** durch Dissoziation eines Borhydrid-Anions der kationische Komplex **10** (Schema 3). In protischen Lösungsmitteln wie 2-Propanol resultiert dieses Intermediat unter Katalysebedingungen aus der Protonierung der Amidogruppe im neutralen **8**. Verbindung **10** lagert dann molekularen Wasserstoff an, wodurch der kationische Diwasserstoffkomplex **11** gebildet wird. Komplex **11** stellt den Ruhezustand des Katalysators dar und fungiert als dessen unmittelbare Vorstufe. Der aktive Dihydrid-Katalysator **7** geht aus **11** durch Verlust eines Protons hervor (Schema 3, Zyklus II).

In einem eleganten Experiment gelang es Bergens und Mitarbeitern, den Komplex **11** direkt zu erzeugen. Hierzu wurde dem kationischen Binap-Ru-Hydrid **12** (mit Tetrafluoroborat als Gegenion) unter Wasserstoffatmosphärendruck der Diaminligand zugesetzt.^[10] Die Struktur von **11** wurde NMR-spek-



tersuchung zur Transferhydrierung von aromatischen Ketonen in Wasser, die eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit sowohl der Katalysatoraktivität wie auch des Mechanismus der Katalysatorregenerierung belegt.^[6]

Im Unterschied zu Transferhydrierungen erfordert die direkte enantioselektive Hydrierung von Ketonen den Einsatz von ternären Ruthenium-Komplexen aus einem Bisphosphan, einem Diamin und einem Ruthenium(II)-Zentralatom, die zumeist in Form vorgefertigter Dichloride wie **5** eingesetzt werden (Schema 2). Diese Komplexe sind hinsichtlich ihrer katalytischen Effizienz konkurrenzlos. Umsatzfrequenzen erreichen in der Spitze Werte von 62 pro Sekunde, die Enantioselektivitäten erreichen bis zu 99% ee.^[3b,c] Die ternäre Struktur des Katalysators erlaubt eine selektive Variation einzelner Liganden, sodass eine zusätzliche Feinabstimmung



Schema 3. Katalysezyklen für die Hydrierung von Ketonen und Übergangszustand der Hydrierung.

troskopisch aufgeklärt; außerdem wurde nachgewiesen, dass kein Deuterium-austausch zwischen dem η^2 -gebundenen Diwasserstoff und dem Hydridliganden stattfindet. Allerdings zeigte sich, dass der auf diesem Wege erzeugte Komplex **11** ohne Basenzusatz keine aktive Katalysatorvorstufe ist. Dies beweist, dass 2-Propanol selbst nicht ausreichend basisch ist, um den Diwasserstoffliganden in **11** zu deprotonieren, und dass die Beschaffenheit des formalen Gegenions von großer Bedeutung ist.

Bei Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln wird aus **6** der Dihydridkatalysator **7** erzeugt, der das Ketonsubstrat reduziert und den Amidkomplex **8** generiert. Dieser spaltet Wasserstoff auf heterolytischem Weg (**9**), wodurch der Katalysator **7** regeneriert wird (Schema 3, Zyklus I).

Aus den Ergebnissen folgt, dass die hohen Umsatzfrequenzen der bifunktionalen Metall-Ligand-Hydrierungen auf ein gut ausbalanciertes, neutrales Reaktionsmedium zurückzuführen sind, in dem saure und basische Spezies, wie sie aus **6** hervorgehen, nur lokal auftreten. Die Komplexe **6** und **12** sind die einzigen direkten Katalysatorvorstufen, die bisher isoliert wurden, und der exakte Verlauf der Bildung von **7** aus **6** (unter nichtprotischen Bedingungen) oder aus dem Dichlorid **5** oder entsprechenden Monohydridoderivaten (unter Baseneinwirkung) wurde bislang noch nicht aufgeklärt. Wichtige Arbeiten von Morris und Mitarbeitern umfassen die Isolierung zahlreicher, mit **7** verwandter Rutheniumdihydride, Hydrochloride und Amidkomplexe, die in Keto- und Iminhydrierungen alle die erwartete Katalysatoraktivität zeigen.^[11] Eine vergleichende Untersuchung an Dihydriden von Monophosphanderivaten zielte darauf ab, die Vorzugsgeometrien solcher Komplexe zu bestimmen.^[12] Für die vorherrschend auftretenden Katalysatoren wurde eine *trans*-Anordnung der beiden Hydride gefunden, ein Resultat, das mit der vorgeschlagenen Geometrie von **7** in Einklang ist.^[9a]

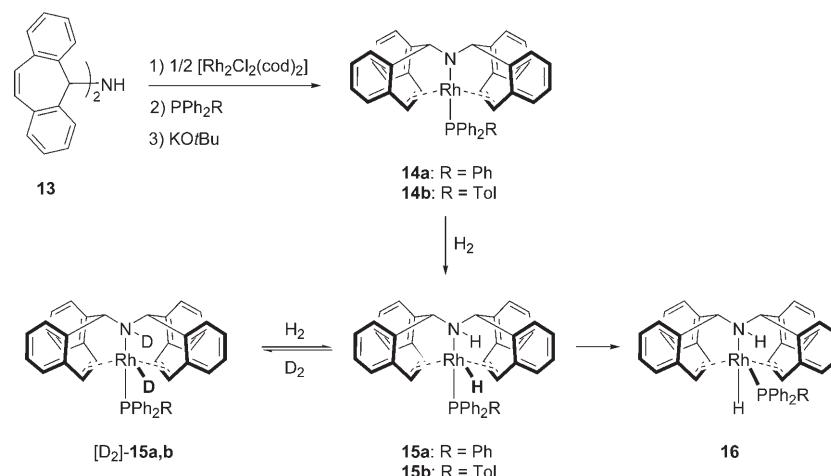
Die enantiofaciale Differenzierung des Substrats wird kinetisch an der molekularen Oberfläche des chiral-modifizierten RuH₂-Katalysators vollzogen. Der abschließende Wasserstofftransfer verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand und beinhaltet

eine gleichzeitige Übertragung eines Protons der Aminogruppe auf den Carbonylsauerstoff und eines Hydrids vom Ruthenium auf den Carbonylkohlenstoff. Ein Molekülmodell der aktiven *trans*-RuH₂-Verbindung aus der Hydrierung ist in Schema 3 wiedergegeben; es verdeutlicht, wie das Hydrid und das Aminproton (H-Ru-N-H_{ax}) am Übergangszustand beteiligt sind. Der Beitrag zur notwendigen chiralen Konstitution des Katalysators wie auch die aktive Beteiligung am Wasserstofftransfer verdeutlichen die entscheidende Doppelrolle des Diaminliganden.

Die Katalysen mit dem Hydrid-Katalysator **3** und dem Dihydrid-Katalysator

duktivität der Gesamtreaktion, d.h. die kinetische Bevorzugung von Zyklus II gegenüber Zyklus I.

Grützmacher et al. haben jüngst neuartige Rhodiumamide zur heterolytischen Wasserstoffaktivierung vorgestellt, die eine wichtige Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Hydrierkatalysatoren sind.^[13] Ausgehend von dem Bistropylydenamin **13** führt eine zweistufige Sequenz zu definierten Rhodiumkomplexen, in denen das Bistropylydenamin als dreizähniger Ligand fungiert. Der Aminwasserstoff ist erwartungsgemäß acid ($pK_{S,DMSO} = 15-20$) und kann durch Basezusatz entfernt werden (Schema 4). Die entstehenden



Schema 4. Strukturell neuartige Rhodium-Amidkomplexe für die heterolytische Spaltung von Wasserstoff.

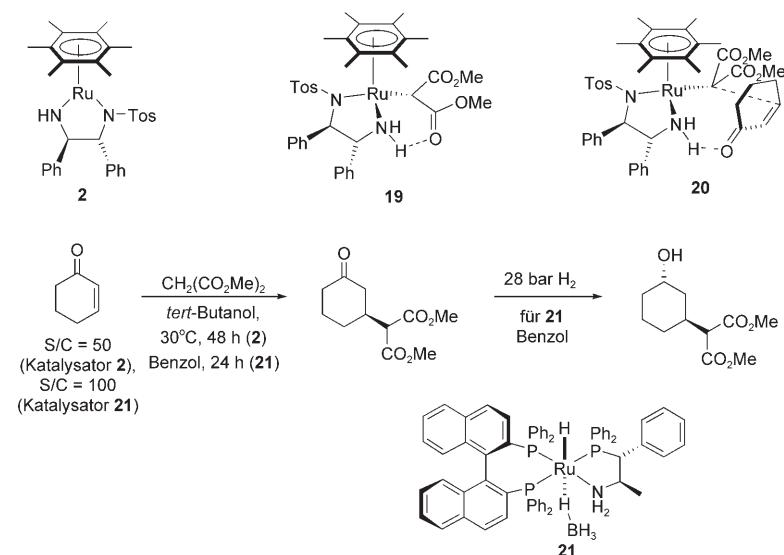
tor **7** ähneln sich zwar anscheinend in der Art der Wasserstoffübertragung, zeigen aber erhebliche Unterschiede in der Katalysatorregenerierung. Der entscheidende Schritt der Wasserstoffübertragung aus den polarisierten Donormolekülen 2-Propanol oder Ameisensäure besteht aus einem konzertierten Additionsprozess entlang der polaren Ruthenium-Amid-Bindung. Voraussetzung für diesen Schritt ist der ionische Charakter des Wasserstoffdonors, da eine direkte Aktivierung mit Wasserstoff selbst erst ab einem Überdruck von 80 bar gelingt.^[4] Demgegenüber ermöglichen kationische Rutheniumkomplexe wie **10** eine heterolytische Aktivierung von Diwasserstoff durch η^2 -Koordination. Daraus, dass die anschließende De-protonierung des Diwasserstoffsfliganden schnell erfolgt, resultiert die hohe Pro-

Rhodiumamidkomplexe **14a,b** sind ausreichend stabil. **14b** wurde durch seine Festkörperstruktur charakterisiert, wobei eine Rh-N-Bindungslänge von 2.0 Å gefunden wurde. Die beobachtete Sägebock-Anordnung der vierfach koordinierten Verbindung **14b** ist einzigartig bei diesem Komplextyp und scheint die geometrische Voraussetzung für eine effiziente Wasserstoffspaltung zu sein. Die Komplexe **14a,b** initiieren bereits bei -78°C unter Wasserstoffatmosphärendruck bereitwillig die heterolytische H₂-Spaltung und wandeln sich dabei in die entsprechenden Rhodiumhydride **15a,b** um. Verbindung **15b** wurde wiederum durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, wobei sich lediglich geringe strukturelle Unterschiede zu **14b** ergaben. Dies deutet darauf hin, dass die Wasserstoffanlagerung an diese Kom-

plexen reversibel sein müsste, was durch die Beobachtung eines selektiven und reversiblen Deuteriumeinbaus unter D₂-Atmosphäre bestätigt wurde.

Die entstandenen Rhodiumhydride erfüllen hinsichtlich Struktur und Reaktivität die Anforderungen an bifunktionale Metall-Ligand-Hydrierkatalysatoren. Vergleichende DFT-Rechnungen bestätigen, dass die heterolytische Diwasserstoffspaltung der energetisch bevorzugte Reaktionsweg ist, der exotherm zu den Amin-Rhodium-Hydriden führt ($\Delta H_R = -67 \text{ kJ mol}^{-1}$). Demgegenüber ist die konventionelle homolytische Spaltung endotherm ($\Delta H_R = 71 \text{ kJ mol}^{-1}$) und würde über einen höhergelegenen Übergangszustand verlaufen (heterolytisch: $\Delta H^\ddagger = 61 \text{ kJ mol}^{-1}$, homolytisch: $\Delta H^\ddagger = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$). Bei 100 bar Wasserstoffdruck katalysieren sowohl das kristalline Amid wie auch das isolierte Hydrid die Hydrierung von Ketonen und Iminen, wobei Umsatzzahlen von bis zu 650 erzielt wurden. Keine weiteren Additive werden benötigt, d.h., die Reaktion verläuft unter neutralen Bedingungen. Abgesehen von den Borhydridkomplexen wie **6** ist dies ein seltener Fall eines basenfreien bifunktionalen Metall-Ligand-Hydrierkatalysators.^[14]

Abgesehen von ihrer außergewöhnlichen Effizienz in enantioselektiven Hydrierungen und Transferhydrierungen von Carbonylverbindungen haben Komplexe mit bifunktioneller Reaktivität auch bei anderen Reaktionen Einsatz gefunden. So beschrieben Sadler et al. strukturell eng verwandte kationische ($\eta^6\text{-Aren})\text{Ru(en)}$ -Komplexe, die zur Erkennung von Nucleosiden und Nucleotidbindungstellen dienen.^[15] Auf dem Gebiet der Übergangsmetall-



Schema 6. Enantioselektive Michael-Additionen mit bifunktionalen Metall-Ligand-Katalysatoren.

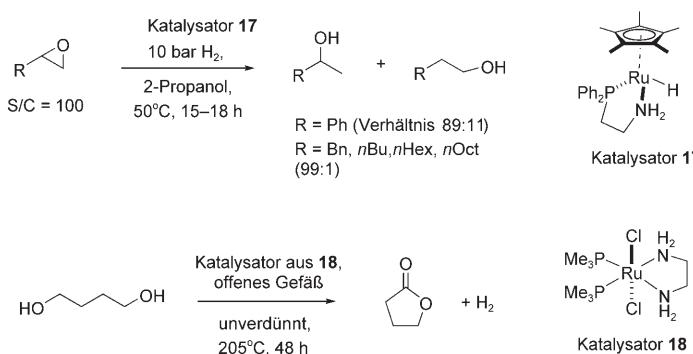
katalyse berichteten Ikariya et al. über die Hydrierung von Epoxiden in 2-Propanol als Lösungsmittel in Gegenwart eines Pentamethylcyclopentadienyl-(Cp*)-Ruthenium-Katalysators mit Aminophosphoranliganden.^[16] Für den in situ gebildeten Katalysator wurde die Struktur des Rutheniumhydrids **17** angenommen, das bei einem S/C-Verhältnis von 100 Ausbeuten im Bereich von 79 bis 99 % und Selektivitäten von bis zu 99:1 zugunsten des verzweigten gegenüber dem linearen Alkohol ergab (Schema 5).

Hartwig et al. verwendeten Katalysatoren ternärer Zusammensetzung zur oxidativen Cyclisierung von 1,4-Butandiol zum Lacton. Unter den Katalysatoren, die für diesen Zweck untersucht wurden, erwies sich **18** als am besten geeignet und ergab einen quantitativen Umsatz. Die Reaktion lieferte auch im

großen Maßstab aus 22 g Diol 100 % des Lactons mit der geringen Menge von 5.4 mg Katalysator, was einer Gesamtumsatzzahl von 17000 entspricht.^[17]

Die bewährte Ruthenium-Diamin-Einheit wurde auch zur Entwicklung einer enantioselektiven Michael-Addition herangezogen.^[17] In diesem Fall katalysierte **2** die Addition von Malonsäuredimethylester an prochirale cyclische Enone wie Cyclopentenon und Cyclohexenon mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 99 %.^[18a-c] Es wird angenommen, dass sich zunächst eine α -metallierte Struktur des Typs **19** bildet, aus der ein hochorganisierte Übergangszustand **20** mit Wasserstoffbindung zum Carbonylsauerstoff und Seitenselektion des prochiralen Olefins über die dominierende stereochemische Umgebung der Katalysatoroberfläche hervorgeht (Schema 6).

Über die gleiche Transformation berichteten Morris et al., die ternäre Katalysatoren mit Binap-Ruthenium-Aminophosphoran-Komponenten verwendeten.^[18d] In diesen Reaktionen erwies sich der Borhydrid-Komplex **21** als die effizienteste Katalysatorvorstufe, die bei einem S/C-Verhältnis von 100 zu einer Michael-Addition mit 95 % ee führte. Da sich Komplexe aus Binap, Ruthenium und Aminophosphoran zudem als verlässliche Hydrierkatalysatoren erwiesen hatten,^[19] ermöglichte die Verwendung von **21** eine Domino-Katalyse.^[18d] Zu diesem Zweck wurde nach



Schema 5. Rutheniumkatalysatoren für die hydrierende Epoxidöffnung und für die Lactonbildung aus Diolen.

Ablauf der Michael-Addition ein Wasserstoffdruck von 28 bar auf die Reaktionslösung gegeben, worauf die Ketongruppe mit einer Selektivität von 30:1 zugunsten des *trans*-konfigurierten Cyclohexanols reduziert wurde. Eine gleiche Sequenz mit leicht geringeren Werten (90% ee für die Michael-Addition bei einer 10:1-Selektivität und 99% Ausbeute) wurde mit Ruthenium-Katalysatoren mit von Binol abgeleiteten Phosphaniten als Liganden beobachtet.^[18e]

Eine Ruthenium-Amin-Einheit erwies sich als erfolgreiches Strukturmotiv für die Isomerisierung von Allylalkoholen zu Ketonen.^[20] Erneut fand der in der reduktiven Epoxid-Öffnung bewährte Cp*-Ruthenium-Katalysator **17** Verwendung, der *in situ* mit KOtBu generiert wurde. Eine Anzahl von Allylalkoholen konnte so zu den entsprechenden Ketonen isomerisiert werden (Schema 7).

Isotopenmarkierungen ergaben einen ersten Hinweis auf den Mechanismus. Offenbar beginnt die Reaktion mit der Dehydrierung des Alkohols zum ungesättigten Keton unter Bildung des Rutheniumhydrids oder -deuterids. Eine regioselektive konjugierte Addition dieses Komplexes an den Acceptor liefert dann das einfache Keton mit dem beobachteten Deuteriumeinbau in der 3-Position. Diese Beobachtung stimmt

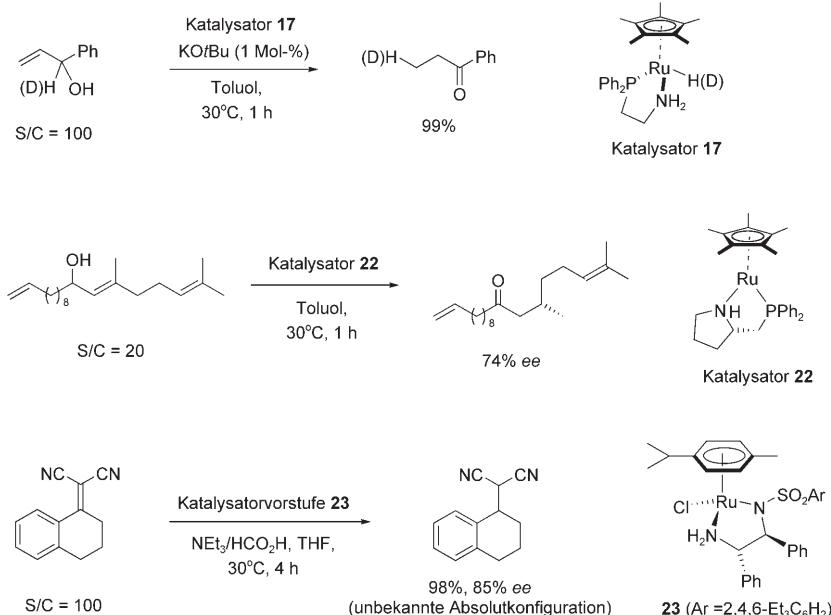
ausgezeichnet mit der Chemoselektivität aus den vergleichbaren Michael-Additionen (Schema 6) überein. Die Tatsache, dass die Reaktion auch bei Substraten mit weiteren Oleingruppen unter vollständiger Chemoselektivität abläuft, führte zur Entwicklung einer enantioselektiven Isomerisierungsreaktion unter Anwendung eines von Prolin abgeleiteten Liganden. Mit 5 Mol-% Katalysatorbeladung wandelte der Katalysator **22** selektiv das abgebildete Trien in das entsprechende enantiomerenangereicherte Keton um, aus dem in zwei weiteren Schritten der Naturstoff (*S*)-Muscon hervorging.

Während sich der ursprüngliche, von Noyori entwickelte Transferhydrierungs-Katalysator durch eine hohe Chemoselektivität zugunsten der Reduktion von C=O gegenüber C=C-Doppelbindungen auszeichnete, konnten Deng et al. nun zeigen, dass sich die Verhältnisse bei stark polarisierten Olefinsubstraten umkehren.^[21] Die Versuchsvariante mit Triethylamin/Ameisensäure ermöglichte so eine vollständige Reduktion der C=C-Doppelbindung in einer Reihe von ungesättigten Nitrilen, wenn ein leicht modifizierter Diaminligand verwendet wurde (Präkatalysator **23**). Enantiomerenüberschüsse von bis zu 89% konnten erhalten werden, und Experimente mit deuterierter Ameisensäure legen nahe, dass die Reaktion am

polarisierten Amin-Ruthenium-Hydrid-Katalysator einen ähnlichen Verlauf nimmt wie die Michael-Additionen aus Schema 6.

Die bifunktionale Metall-Ligand-Katalyse war ursprünglich als Synthesemethode für die enantioselektive Hydrierung von Ketonen und Iminen konzipiert worden. Das Metall mit der größten Anwendungsbreite ist noch immer das ursprünglich eingesetzte Ruthenium, andere Metalle mit ähnlichen Reaktivitäten sind aber in jüngeren Untersuchungen aufgetaucht. Durch das anhaltende Interesse an diesem Gebiet ist davon auszugehen, dass die wenigen verbliebenen Fragen zum Mechanismus, etwa zum genauen Verlauf der Katalysatorbildung, aufgeklärt werden und man strukturell neuartige Systeme, wie kürzlich den Rhodium-Katalysator **15**, entdecken wird. Daneben gibt es nun erste wichtige Beispiele, die annehmen lassen, dass sich die bifunktionale Metall-Ligand-Katalyse zu einer allgemeinen Methode in der enantioselektiven Katalyse entwickeln wird. Angesichts der ersten enantioselektiven Michael-Additionen und der Isomerisierungen von Allylalkoholen und im Hinblick auf die bisher unerforschte Möglichkeit von Hydrometallierungen^[22] sowie aufgrund der Verfügbarkeit der kürzlich entdeckten hochreaktiven Ruthenium- und Iridiumalkoxide^[23] darf man bereits jetzt auf weitere aufregende Reaktionen gespannt sein.

Online veröffentlicht am 27. September 2005



Schema 7. Bifunktionale Metall-Ligand-Katalysatoren zur Isomerisierung von Allylalkoholen und zur Reduktion von polarisierten Olefinen.

- [1] a) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, 2, 355; b) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, *Organometallics* **1983**, 2, 682; c) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2803.

- [2] Übersichten: a) R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 348; b) M. J. Calhorda, *Chem. Commun.* **2000**, 801; c) R. H. Crabtree, O. Eisenstein, G. Sini, E. Peris, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 7; d) R. H. Crabtree, *Science* **1998**, 282, 2000.

- [3] Übersichten: a) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008; R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 15; b) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 40; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40; c) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hash-

- iguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931; d) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97; e) R. Noyori, *Chem. Commun.* **2005**, 1807.
- [4] K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285.
- [5] T. Koike, T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 37.
- [6] X. Wu, X. Li, F. King, J. Xiao, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3407.
- [7] a) T. Ohkuma, T. Hattori, H. Ooka, T. Inoue, R. Noyori, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2681; b) ein ähnlicher 1,4-Diaminligand: G. A. Grasa, A. Zanotti-Gerosa, J. A. Medlock, W. P. Hems, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1449; c) T. Ohkuma, C. A. Sandoval, R. Srinivasan, Q. Lin, Y. Wei, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8288; d) eine ältere Arbeit zur konventionellen Hydrierung von Alkylketonen: Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1100.
- [8] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201. Diese exzellente Arbeit gibt einen vollständigen Überblick über die mechanistischen Aspekte und die Chemie von Rutheniumhydriden.
- [9] a) C. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490; b) T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muñiz, G. Hilt, C. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6508.
- [10] R. J. Hamilton, C. G. Leong, G. Bigam, M. Miskolzie, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4152.
- [11] a) K. Abdur-Rashid, J. A. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2001**, *20*, 1047; b) K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 2655; c) K. Abdur-Rashid, M. Faatz, J. A. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7473; d) K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, J. A. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15104; e) V. Rautenstrauch, X. Hoang-Cong, R. Churlaud, K. Abdur-Rashid, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4954.
- [12] R. Abbel, K. Abdur-Rashid, M. Faatz, A. Hadzovic, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1870.
- [13] P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6477–6481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318–6323.
- [14] a) Weitere basenfreie Hydrierungen sind in Lit. [18e] beschrieben sowie bei: b) L. Dahlenburg, R. Götz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 888.
- [15] a) H. Chen, J. A. Parkinson, R. E. Morris, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 173; b) H. Chen, J. A. Parkinson, S. Parsons, R. A. Coxall, R. O. Gould, P. J. Sadler, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3064.
- [16] M. Ito, M. Hirakawa, A. Osaku, T. Ikariya, *Organometallics* **2003**, *22*, 4190.
- [17] J. Zhao, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2005**, *24*, 2441.
- [18] a) M. Watanabe, K. Murata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7508; b) T. Ikariya, H. Wang, M. Watanabe, K. Murata, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *689*, 1377; c) H. Wang, M. Watanabe, T. Ikariya, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 963; d) R. Guo, R. H. Morris, D. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 516; e) R. Guo, C. Elpelt, X. Chen, D. Song, R. H. Morris, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1757.
- [19] K. Abdur-Rashid, R. Guo, A. J. Lough, R. H. Morris, D. Song, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 571.
- [20] M. Ito, S. Kitahara, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6172.
- [21] D. Xue, Y.-C. Chen, X. Cui, Q.-W. Wang, J. Zhu, J.-G. Deng, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3584.
- [22] K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738.
- [23] T. Koike, T. Ikariya, *Organometallics* **2005**, *24*, 724.