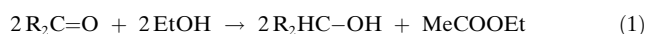


Ethanol als Wasserstoffdonor in hoch effizienten Transferhydrierungen mit Rhodium(I)-Amidkatalysatoren**

Theo Zweifel, Jean-Valère Naubron, Torsten Büttner, Timo Ott und Hansjörg Grützmacher*

Die homogenkatalysierte Transferhydrierung hat sich zu einer wichtigen Methode der Synthesechemie entwickelt und kann auf eine breite Palette ungesättigter Substrate angewendet werden.^[1] Beeindruckende Aktivitäten (Umsatzfrequenzen $\text{TOF} > 1 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$)^[2] und Selektivitäten wurden erreicht. Ruthenium(II)-Arenkomplexe und Rhodium(III)-Cyclopentadienylkomplexe in Kombination mit 2-Propanol oder Ameisensäure/Triethylamin als Wasserstoffdonoren sind die geläufigsten Katalysatorsysteme.^[3] Ethanol ist ein erneuerbarer Rohstoff, der gegenwärtig als Alternative zu fossilen Brennstoffen intensiv diskutiert wird.^[4] Obwohl Komplexe mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen häufig durch Reaktion mit Ethanol aus höheroxidierten Vorstufen hergestellt werden (z.B. $\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$ oder $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$), wurde Ethanol nicht systematisch als Wasserstoffquelle in Transferhydrierungen untersucht.^[5] Dieser Umstand könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit Ethanol stabile und inaktive Carbonylkomplexe entstehen können und so der Katalysator vergiftet wird.^[6] Außerdem können unter basischen Bedingungen Aldolreaktionen mit dem aus Ethanol entstehenden Acetaldehyd eintreten.

Wir fanden, dass der d^8 -Rhodium(I)-Diolefinamidkomplex $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(\text{PPh}_3)]$ (**2a**) ein aktiver Katalysator für die direkte Hydrierung von Ketonen und Iminen mit H_2 ist ($\text{trop}_2\text{N} = \text{Bis}(5\text{-H-dibenzo}[a,d]\text{cyclohepten-5-yl})\text{amid}$).^[7] Hier berichten wir nun, dass diese Rhodium(I)-Amide auch die Reaktion (1) sehr effizient katalysieren.



In dieser Umsetzung wirkt Ethanol als Wasserstoffdonor, der zu Essigsäureethylester (Ethylacetat) umgewandelt wird.^[8] Die Reaktion (1) ist praktisch irreversibel und für viele Substrate mit etwa $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm. Es sollte daher möglich sein, Transferhydrierungen (THs) in reinem Ethanol bei hohen Substratkonzentrationen auszuführen.

Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]^+ \text{OTf}^-$ (**1a**), $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]^+ \text{BARF}_4^-$ (**1b**) und $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{P}$

$(\text{OPh})_3)]^+ \text{OTf}^-$ (**1c**) wurden in hohen Ausbeuten nach einem bekannten Syntheseprotokoll hergestellt ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{OTf} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$).^[7] Die Strukturen von **1a** und **1c** wurden durch Röntgenbeugung ermittelt (Abbildung 1).^[9]

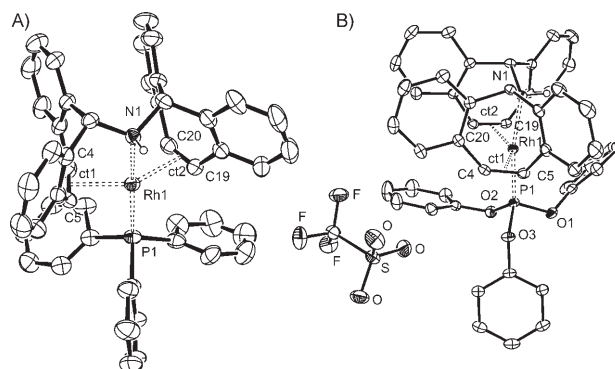


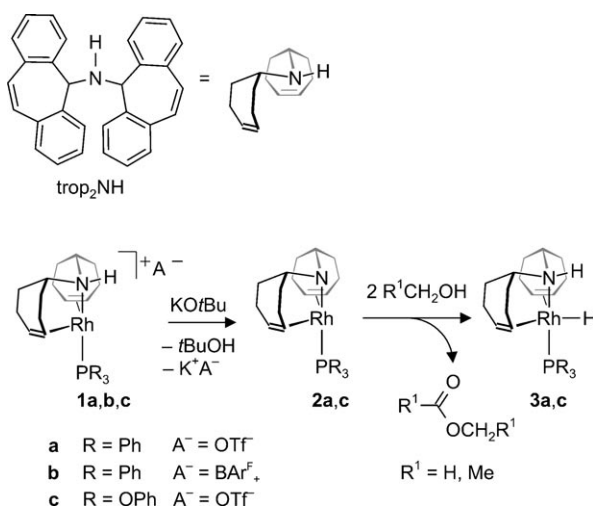
Abbildung 1. A) Ortep-Darstellung der Struktur von **1** (Schwinge-ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit). Das BARF_4^- -Anion und die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Rh1-N1 2.155(2), Rh1-P1 2.279(1), Rh1-ct 2.079(8), Rh1-C5 2.193(3), Rh1-C4 2.191(2), Rh1-C19 2.195(4), Rh1-C20 2.189(4), C4=C5 1.406(4), C19=C20 1.389(4); N1-Rh1-P1 173.1(2), ct1-Rh1-ct2 144.7(4). B) Ortep-Darstellung der Struktur von **2** (Schwinge-ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Rh1-N1 2.147(1), Rh1-P1 2.203(1), Rh1-ct1 2.074(4), Rh1-ct2 2.133(5), Rh1-C4 2.180(2), Rh1-C5 2.201(2), Rh1-C19 2.241(1), Rh1-C20 2.247(2), C4=C5 1.412(2), C19=C20 1.396(2); N1-Rh1-P1 170.1(4), ct1-Rh1-ct2 145.5(5).

Die Kationen beider Komplexsalze nehmen eine Sägebockstruktur mit N-Rh-P-Winkeln von ca. 172° und ct-Rh-ct-Winkeln von ca. 145° ein. Zwischen den Kationen und den Anionen liegen keine engen Kontakte vor.^[10] Die NH-Funktion der Kationen $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PR}_3)]^+$ von **1a-c** sind azide^[11] und werden durch ein Äquivalent KOtBu oder $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ quantitativ deprotoniert, wobei die neutralen Amide $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(\text{PR}_3)]$ entstehen (**2a**: R = Ph; **2c**: R = OPh; Schema 1). Diese Amide reagieren mit zwei Äquivalenten Methanol oder Ethanol in stöchiometrischen Reaktionen quantitativ zu den Hydriden $[\text{RhH}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PR}_3)]$ (**3a,c**) und Ameisensäuremethylester bzw. Ethylacetat. Die Strukturen eines eng verwandten Amids **2** und eines Aminohydrids **3** sind aus unseren vorhergehenden Untersuchungen bekannt (mit $\text{PR}_3 = \text{PPh}_2\text{tol}$).^[7] und ein Vergleich zwischen **1**, **2**, und **3** zeigt wenige Unterschiede zwischen den entsprechenden Bindungslängen und Winkeln (siehe die Hintergrundinformationen).

[*] T. Zweifel, Dr. J.-V. Naubron, Dr. T. Büttner, T. Ott, Prof. Dr. H. Grützmacher
Department of Chemistry and Applied Biology
ETH Hönggerberg, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 446-331-418
E-Mail: gruetzmacher@inorg.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von dem Schweizerischen Nationalfonds (SNF) und der ETH Zürich gefördert.

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



Schema 1. Synthese der Amino(olefin)komplexe **1a–c** und der entsprechenden Amidokomplexe **2a,c** sowie deren Reaktion mit Methanol oder Ethanol zu den Amino(hydrid)komplexen **3a,c**.

Die Rhodiumamidkomplexe **2a,c** sind die unmittelbaren Katalysatoren in den im Folgenden diskutierten Reaktionen, da sie jedoch sehr empfindlich sind, ist es einfacher, die stabilen und lagerfähigen Aminokomplexe **1a–c** als Katalysatorvorstufen in Kombination mit einer geringen Menge an Base (KOtBu oder suspendiertes Kaliumcarbonat) einzusetzen. Mit **1a–c** wird ohne Basenzusatz kein katalytischer Umsatz beobachtet. Das Anion der Katalysatorvorstufe (OTf⁻, BAr^F₄⁻) hat keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Methanol ist kein effizienter Wasserstoffdonor, und in katalytischen THs werden nur geringe Zyklenzahlen erreicht. Demgegenüber ist Ethanol ein hervorragender Wasserstoffdonor (Tabelle 1, Nr. 1–3). Die TH gelingt auch mit 2-Propanol, sie ist jedoch weniger effizient und erfordert stärker verdünnte Substratlösungen für vergleichbare Umsätze (Tabelle 1, Nr. 11 und 12).

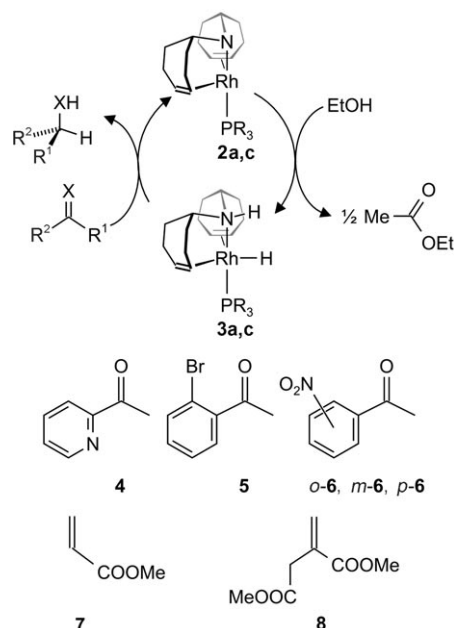
Die Leistungsfähigkeit von **2a,c** wird in der Reaktion $\text{Me}_2\text{C}=\text{O} + 2\text{EtOH} \rightarrow \text{Me}_2\text{CH}-\text{OH} + \text{MeCO}(\text{OEt})$ deut-

Tabelle 1: Transferhydrierungen mit den Katalysatorvorstufen **1a–c** oder dem Amid **2a** als unmittelbarem Katalysator. In allen Fällen wurde über 98% Umsatz erzielt.

Nr.	Substrat	S/K	TOF ₅₀ [h ⁻¹]
1	Aceton ^[a]	100 000	500 000
2	Cyclohexanon ^[a]	100 000	750 000
3	Acetophenon ^[a]	100 000	600 000
4	2-Acetylpyridin (4) ^[b]	100 000	300 000
5	2-Bromacetophenon (5) ^[b]	5000	5000
6	2-Nitroacetophenon (<i>o</i> - 6) ^[b]	5000	5000
7	3-Nitroacetophenon (<i>m</i> - 6) ^[b]	10 000	5000
8	4-Nitroacetophenon (<i>p</i> - 6) ^[b]	20 000	25 000
9	Acrylsäuremethylester (7) ^[c]	10 000	300 000
10	Itaconsäuredimethylester (8) ^[c]	10 000	90 000
11	Cyclohexanon ^[d]	100 000	150 000
12	Acetophenon ^[d]	10 000	100 000

[a] **1a** oder **1b**, 1 Mol-% KOtBu, Substrat 2 M in EtOH, RT. [b] **1c**, 1 Mol-% K₂CO₃, Substrat 2 M in EtOH, 40 °C. [c] **2a**, Substrat 2 M in EtOH, RT. [d] **1a**, 1 Mol-% KOtBu, Substrat 0.5 M in *i*PrOH.

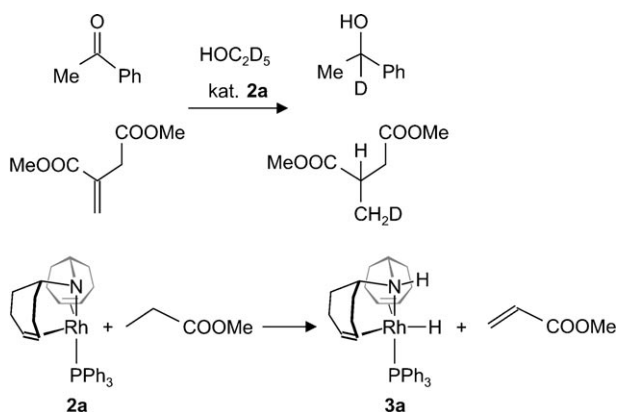
lich (siehe auch Schema 2), in der Aceton, das Beiprodukt in klassischen THs mit 2-Propanol als Wasserstoffdonor, quantitativ zu 2-Propanol hydriert wird (Tabelle 1, Nr. 1). Die berechnete Reaktionsenthalpie beträgt $\Delta H_r = -14 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Schema 2. Vereinfachter Katalysezyklus für die quantitative Transferhydrierung der Substrate **4–8** zu den entsprechenden Alkoholen mit den Katalysatoren **2a,c**.

Unter den angegebenen Bedingungen erreicht die Reaktion eine Umsatzfrequenz von $\text{TOF}_{50} = 500\,000 \text{ h}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Die weiteren in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die Katalysatoren **2a,c** einige funktionelle Gruppen tolerieren und auch durch Stickstoffdonoren nicht deaktiviert werden (Nr. 4). Bemerkenswert ist die mit dem Triphenylphosphitkomplex **1c** erzielte Aktivität, sodass mit dieser Vorstufe *ortho*-Bromacetophenon (**5**, Nr. 5) oder die Nitroacetophenone *o*/*m*/*p*-**6** (Nr. 6–8) unter milden Bedingungen (40 °C und 1 Mol-% K₂CO₃) hydriert werden können.^[12] Dabei wird weder die Reduktion der Nitrogruppe noch eine angesichts der relativ hohen CH-Acidität zu befürchtende Aldolkondensation beobachtet. Besonders bemerkenswert ist die hohe Effizienz, mit der elektronenarme Olefine wie Acrylsäuremethylester (**7**) oder Itaconsäuredimethylester (**8**) ohne Basenzusatz bei Substrat-Katalysator-Verhältnissen (S/K) von 10 000 umgesetzt werden (Nr. 9, 10). Wenig aktivierte oder elektronenreiche Olefine wie Styrol oder 3,4-Dihydro-2H-pyran werden nicht hydriert.

Der Zusatz eines großen Überschusses an Triphenylphosphan (100 Äquiv. in Bezug auf **2a**) hat keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Diese Beobachtung stützt unsere Annahme, dass **2a** tatsächlich der Katalysator ist und nicht etwa eine Spezies, die aus **2a** durch Dissoziation von PPh₃ entsteht. Die TH von Acetophenon in [D₅]Ethanol resultiert in einer vollständigen Deuterierung der 1-Position im Produkt 1-Phenylethanol (Schema 3). Bei der Hydrierung von Itaconsäuredimethylester (**7**) mit [D₅]Ethanol wird



Schema 3. Selektive Deuterierung von Acetophenon und Itaconsäuredimethylester sowie die Dehydrierung von Propionsäuremethylester mit **2a**.

Deuterium ausschließlich in die β -Position des Produkts Methylsuccinsäuredimethylester eingebaut. Weiterhin dehydriert das Amid **2a** Propionsäuremethylester glatt zum entsprechenden Acrylsäuremethylester (**8**) und wird selbst in das Hydrid **3a** umgewandelt.^[14] Diese Ergebnisse legen nahe, dass auch die Hydrierung von aktivierten $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen nach einem Noyori-Mechanismus verläuft.^[13e]

Die Beobachtung, dass die Bildung von Ethylacetat durch das Amid **2a** auch ohne Zugabe einer weiteren Base effizient katalysiert wird, veranlasste uns, diesen Prozess mit DFT-Methoden zu untersuchen (B3PW91/BS211B3PW91/BS1; Details in den Hintergrundinformationen). Der Mechanismus wurde in zwei Teile gegliedert (Abbildung 2). Schritt 1 besteht aus der Reaktion des Modellkomplexes $[\text{Rh}(\text{cht}_2\text{N})(\text{PH}_3)]$ (**2'**) mit Ethanol zu den drei Addukten **A**, **B** oder **C** (cht = Cycloheptatrienyl). Das Addukt **A**, in dem Ethanol nur über eine Wasserstoffbrücke an das Stickstoffatom des Rhodiumamids bindet, ist etwas stabiler als **B** und **C**, in denen

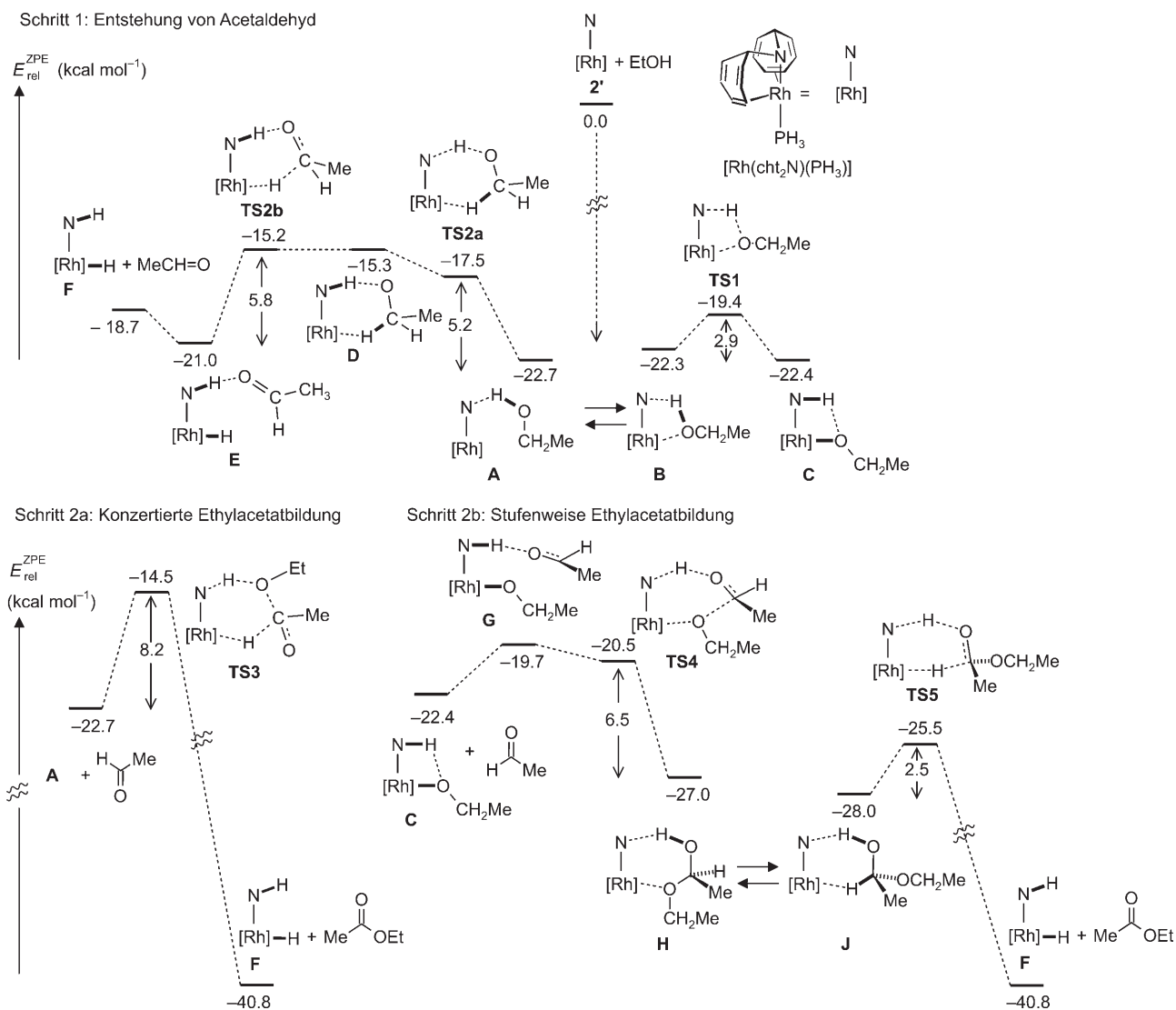


Abbildung 2. Ergebnis der DFT-Rechnung zur Bildung von Acetaldehyd (Schritt 1) und Ethylacetat (Schritt 2a oder 2b) durch Oxidation von Ethanol an dem Rhodiumamid $[\text{Rh}(\text{cht}_2\text{N})(\text{PH}_3)]$ (**2'**). Wichtige Zwischenprodukte sind hervorgehoben.

auch das Sauerstoffzentrum mit dem Rhodiumatom in Wechselwirkung tritt. Die Addukte **A** und **B** wandeln sich in einem schnellen Gleichgewicht durch Inversion am Sauerstoffzentrum ineinander um. Das Addukt **C**, das am besten als Ethoxidkomplex beschrieben wird, ist nahezu isoenergetisch zu **B**, und die Aktivierungsbarriere zum Übergangszustand **TS1** ist sehr niedrig ($2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Bei der Entstehung des primären Oxidationsprodukts Acetaldehyd wird das Addukt **A** durchlaufen. Wir finden, dass die OH-Bindung des koordinierten Ethanolmoleküls zuerst gespalten wird und über **TS2a** das Zwischenprodukt **D** entsteht. Anschließend wird die α -CH-Bindung über den **TS2b** gebrochen. Da jedoch **TS2a** energetisch niedriger liegt als das Zwischenprodukt **D**, stellen wir hier nur fest, dass die Potentialfläche der Reaktion an diesem Punkt sehr flach ist und die höchste Barriere auf dem Weg von **A** zu dem Acetaldehydaddukt **E** durch die Differenz $E^{\text{ZPE}}(\text{TS2b}) - E^{\text{ZPE}}(\text{A}) = 7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegeben wird.

Die Dissoziation von Acetaldehyd aus **E** und die Entstehung des Aminohydrids **F** sind schwach endotherm. Insgesamt folgt die Dehydrierung von Ethanol durch das Rhodiumamid dem Mechanismus der „difunktionalen Metall-Ligand-Katalyse“.^[5a,13] Mögliche Reaktionskanäle, die zur Entstehung von Ethylacetat führen, sind im unteren Teil von Abbildung 2 gezeigt. Schritt 2a umfasst eine konzertierte Reaktion, die mit der Addition von Acetaldehyd (aus Schritt 1) an das Ethanoladdukt **A** beginnt. In einem einstufigen Mechanismus erfolgt über den Übergangszustand **TS3** ein nucleophiler Angriff des Sauerstoffatoms des koordinierten Ethanolmoleküls auf die Carbonylgruppe des ebenfalls koordinierten Acetaldehydmoleküls. Im selben Schritt werden die OH- und CH-Wasserstoffatome übertragen, sodass das Rhodium(amino)hydrid **F** und Ethylacetat entstehen. Die berechnete Aktivierungsbarriere für diesen Prozess ist niedrig ($8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ein zweiter Weg ist in Schritt 2b gezeigt. Der Ethoxidkomplex **C** reagiert mit Acetaldehyd zu dem Addukt **G**, das spontan über **TS4** zu dem Halbacetalkomplex **H** weiterreagiert (**TS4** liegt energetisch etwas niedriger als **G**, was erneut das Vorliegen einer flachen Potentialfläche anzeigt; siehe oben.) Dieser Komplex kann sich leicht in das reaktive Konformer **J** umlagern. Eine konzertierte Wasserstoffübertragung von der OH- und der α -CH-Gruppe über den energetisch niedrig liegenden Übergangszustand **TS5** schließt die exotherme Reaktionssequenz ab, die zu Ethylacetat und dem Rhodium(amino)hydrid **F** führt. Diese Spezies überträgt Wasserstoff auf das Substrat, wobei das hydrierte Produkt entsteht und der Katalysator **2'** regeneriert wird (siehe das berechnete Reaktionsprofil mit Aceton als Substrat in den Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Rhodiumamide **2a,c** mit Sägebockstruktur hoch effiziente Katalysatoren für die Transferhydrierung von Ketonen und aktivierten Olefinen sind. In diesen Umwandlungen wirkt Ethanol als Wasserstoffdonor, der irreversibel zu Ethylacetat umgesetzt wird. Die Reaktionen können mit konzentrierten Substratlösungen in Ethanol bei Raumtemperatur ausgeführt werden. Wir können nicht ausschließen, dass das Halbacetal MeHC(OH)(OEt) das Produkt einer nicht durch eine Metallspezies katalysierten Reaktion ist (und danach über **H**

oder **J** in den Katalysezyklus in Schritt 2b in Abbildung 2 eingespeist wird), doch die Ergebnisse der DFT-Rechnungen zeigen, dass es in einer metallkatalysierten Reaktion leicht entstehen könnte. Entlang aller Reaktionspfade werden nur sehr niedrige Aktivierungsbarrieren berechnet ($< 10 \text{ kcal mol}^{-1}$), was die hohe Aktivität des hier vorgestellten Katalysesystems erklärt.

Experimentelles

Eine detaillierte Beschreibung aller Experimente sowie spektroskopische Daten finden sich in den Hintergrundinformationen. Alle Experimente wurden unter Argon ausgeführt.

1b: **1a** (103 mg, 0.113 mmol) und $\text{NaBAR}^{\text{F}}_4$ (100 mg, 0.11 mmol) wurden in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde 2 h gerührt, bevor das entstandene NaOTf durch Filtration über Celite entfernt wurde. CH_2Cl_2 wurde unter vermindertem Druck verdampft und das verbliebene Produkt mit Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 165 mg, 0.10 mmol, 90%. Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle wurden aus CHCl_3/n -Hexan erhalten. – Smp.: 205°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.61$ (dd, $^3J_{\text{PH}} = 5.7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{RHH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, NH), 4.91 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 2.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{RHH}} = 0.2 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 5.25 (dd, $^3J_{\text{RHH}} = 1.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PH}} = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 6.40 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{RHH}} = 3.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 2.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 81.7$ (d, $^1J_{\text{RhC}} = 7.3 \text{ Hz}$, 2C, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 91.4 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 12.5 \text{ Hz}$, 2C, $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.3$ (d, $^1J_{\text{RhP}} = 143.5 \text{ Hz}$). – $^{103}\text{Rh-NMR}$ (12.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1053.1$ (d, $^1J_{\text{RhP}} = 144 \text{ Hz}$).

1c: $[\text{RhCl}(\text{trop}_2\text{NH})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$ (150 mg, 0.18 mmol; siehe Hintergrundinformationen und Lit. [7]) und AgOTf (47 mg, 1.83 mmol, 1.03 Äquiv.) wurden in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst, die entstandene Suspension wurde 12 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. CH_2Cl_2 wurde unter vermindertem Druck verdampft. Der rote feste Rückstand wurde aus Aceton/ n -Hexan umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 162 mg, 0.169 mmol, 95%. Für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle wurden durch Übersichten einer CH_2Cl_2 -Lösung des Komplexes mit n -Hexan erhalten. – Smp.: 233°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.09$ (dd, $^3J_{\text{PH}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{RHH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 1H, NH), 5.32 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 13.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{RHH}} = 0.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Benzyl}}$), 5.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 1.2 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{Olefin}}$), 6.63 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{RHH}} = 3.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 2.9 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 75.1$ (s, br, 2C, $\text{CH}_{\text{olefin}}$), 79.8 ppm (d, $^1J_{\text{RhC}} = 11.7 \text{ Hz}$, 2C, $\text{CH}_{\text{olefin}}$). – $^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 105.7$ (d, $^1J_{\text{RhP}} = 227.0 \text{ Hz}$). – $^{103}\text{Rh-NMR}$ (12.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1131.4$ ppm (d, $^1J_{\text{RhP}} = 227.0 \text{ Hz}$).

Katalysen: Protokoll 1: Eine Lösung von **1c** in Ethanol (1 mg mL^{-1} , 1.04 mm) wurde in ein Schlenk-Rohr gegeben, das eine 2-M-Lösung des Substrats in Ethanol enthielt. Feste Substrate wie 3-Nitroacetophenon oder 4-Nitroacetophenon wurden als 1-M-Lösungen in THF/Ethanol (1:1) eingesetzt. Die Lösungen wurden entgast und mit Argon gesättigt. Anschließend wurde unter Argon festes K_2CO_3 (1 Mol-%) zugegeben und die Suspension auf 40°C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Protokoll 2: Zu einer 2-M-Lösung des Substrats in Ethanol wurde eine Lösung von **2a** in THF (1 mg mL^{-1} , 1.1 mm) gegeben. Der Reaktionsverlauf wurde gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Umsatzfrequenzen (TOF) wurden nach 50% Umsatz ermittelt.

Eingegangen am 10. Oktober 2007,
veränderte Fassung am 8. November 2007
Online veröffentlicht am 17. März 2008

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Ethanol · Homogene Katalyse · Rhodium · Transferhydrierungen

- [1] Neuere Übersichten: a) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226–236; b) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 393; c) J. S. M. Samec, J.-M. Backvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237; d) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201.
- [2] Unseres Wissens wurde der aktivste Transferhydrierungskatalysator von Le Floch et al. beschrieben (TOF = $1.33 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ (für Cyclohexanon), $1.2 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ (für Acetophenon) bei 90 °C und S/K = 20×10^6 , Katalysesystem: kationischer Ruthenium[1-(2-methylpyridin)phosphol]cymol-Komplex, 2-Propanol): a) C. Thoumazet, M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, 22, 1580; siehe aber auch Baratta et al. (TOF = $1.5 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ (für Cyclohexanon oder Acetophenon) bei S/K = 100 000, Katalysesystem: Rutheniumkomplex, 2-Propanol): b) W. Baratta, G. Chelucci, S. Gladiali, K. Siega, M. Toniutti, M. Zanette, E. Zangrando, P. Rigo, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6214.
- [3] a) D. S. Matharu, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Chem. Commun.* **2006**, 3232, zit. Lit. Beeindruckende Ergebnisse mit anderen Liganden: Ruthenium(II)-2-Aminomethylen-6-arylpyridin-Komplexe: W. Baratta, M. Bosco, G. Chelucci, A. Del Zotto, K. Siega, M. Toniutti, E. Zangrando, P. Rigo, *Organometallics* **2006**, 25, 4611.
- [4] a) J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jorgensen, C. H. Christensen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82, 329; b) K. A. Gray, L. Zhao, M. Emptage, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, 10, 141.
- [5] a) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285; b) R. Grigg, T. R. B. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, *Tetrahedron* **1981**, 37, 4313.
- [6] Frühe Beispiele: a) J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3466; b) B. N. Chaudret, D. J. Colehamilton, R. S. Nohr, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1546; c) J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 3969; d) J. M. O'Connor, J. Ma, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5075; e) F. Abu-Hasanayn, M. E. Goldman, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2520; f) Y. Z. Chen, W. C. Chan, C. P. Lau, H. S. Chu, H. L. Lee, G. C. Jia, *Organometallics* **1997**, 16, 1241; g) C. M. Beck, S. E. Rathmill, Y. J. Park, J. Y. Chen, R. H. Crabtree, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, 18, 5311.
- [7] P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmaker, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6318.
- [8] Die katalysierte Dehydrierung von primären Alkoholen zu symmetrischen Estern RCO(OR) wurde kürzlich beschrieben: a) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12429; b) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, 23, 4026.
- [9] Kristalldaten: **1a** ($\text{C}_{80}\text{H}_{50}\text{BF}_{24}\text{NPRh}$): $M_r = 1625.90$; Kristallgröße $0.14 \times 0.32 \times 0.28 \text{ mm}^3$; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 13.0678(14)$, $b = 15.4796(29)$, $c = 18.7612(35) \text{ Å}$, $\alpha = 78.540(16)^\circ$, $\beta = 77.412(12)^\circ$, $\gamma = 82.493(12)^\circ$; $V = 3614.86 \text{ Å}^3$; $Z = 2$; $2\theta_{\text{max}} = 56.56^\circ$; 17903 unabhängige Reflexe; $R_1 = 0.0538$ für 11119 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.1619$, 973 Parameter. **1b** ($\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{F}_3\text{NO}_7\text{PRhS}$): $M_r = 1017.80$, Kristallgröße $0.42 \times 0.32 \times 0.20 \text{ mm}^3$; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 11.0060(15)$, $b = 11.9617(15)$, $c = 20.1302(51) \text{ Å}$, $\alpha = 79.873(15)^\circ$, $\beta = 73.504(18)^\circ$, $\gamma = 64.311(13)^\circ$, $V = 2285.64 \text{ Å}^3$; $Z = 2$; $2\theta_{\text{max}} = 63.62^\circ$; 14050 unabhängige Reflexe; $R_1 = 0.0337$ für 11225 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR_2 = 0.0755$, 595 Parameter. CCDC-631186 (**1a**) und -631185 (**1b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] Diese besonderen Strukturmerkmale wurden bereits bei dem N-Methyl-Derivat $[\text{Rh}(\text{trop;NMe})(\text{PPh}_3)]\text{OTf}$ festgestellt: P. Maire, A. Sreekanth, T. Büttner, J. Harmer, I. Gromov, H. Rüegger, F. Breher, A. Schweiger, H. Grützmaker, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3265.
- [11] Für verwandte Komplexe erhielten wir in DMSO pK_S -Werte unter 19: a) P. Maire, F. Breher, H. Grützmaker, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6325; b) T. Büttner, F. Breher, H. Grützmaker, *Chem. Commun.* **2004**, 2820.
- [12] Transferhydrierungen der in Tabelle 1 aufgelisteten Substrate wurden bereits beschrieben, die S/K-Verhältnisse waren aber niemals größer als 1000: a) S. Inoue, K. Nomura, S. Hashiguchi, R. Noyori, Y. Izawa, *Chem. Lett.* **1997**, 957; b) S. J. M. Nordin, P. Roth, T. Tarnai, D. A. Alonso, P. Brandt, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1431.
- [13] a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97; ausgewählte theoretische Arbeiten: b) D. A. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9580; c) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1466; d) V. Guiral, F. Delbecq, P. Sautet, *Organometallics* **2001**, 20, 2207; e) J. W. Handgraaf, J. N. H. Reek, E. J. Meijer, *Organometallics* **2003**, 22, 3150, zit. Lit. Eine Diskussion möglicher Mechanismen: f) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931.
- [14] Für die Reaktion $2' + \text{H}_2 \rightarrow 3'$ wurde $\Delta H_r = -32.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet (0 K, Gasphase, DFT auf B3PW91/BS211B3PW91/BS1-Niveau); die tabellierte Hydrierungsenthalpie für Acrylsäure wird mit $-30.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben.
- [15] Gaussian 03, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.