

*Journal of Organometallic Chemistry*, 405 (1991) 383–391  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
JOM 21423

## Kinetische Enantiomerendifferenzierung bei der katalytischen Hydrierung nicht funktionalisierter Terpenolefine mit chiral modifizierten Rutheniumclustern

Thomas Jenke und Georg Süss-Fink \*

*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse)*

(Eingegangen den 29. August 1990)

### Abstract

The catalytic hydrogenation of the racemic mixtures of  $\alpha$ -pinene and of camphene using chirally modified ruthenium clusters leads with high diastereoselectivity to the *cis*-hydrogenation products. Because of the different activity of the chiral catalyst towards the enantiomers of the racemates a double stereodifferentiation is achieved resulting in a kinetic resolution of the enantiomers. The enantioselectivity observed varies from 2 to 65%.

### Zusammenfassung

Bei der katalytischen Hydrierung der racemischen Gemische von  $\alpha$ -Pinen und von Camphen mit chiral modifizierten Rutheniumclustern entstehen mit hoher Diastereoselektivität die *cis*-Hydrierungsprodukte. Durch die unterschiedliche Aktivität des chiralen Katalysators gegenüber den Enantiomeren der Racemate kommt es zu einer doppelten Stereodifferenzierung, welche zu einer kinetischen Racematspaltung führt. Die erzielten Enantioselektivitäten variieren von 2 bis 65%.

---

### Einleitung

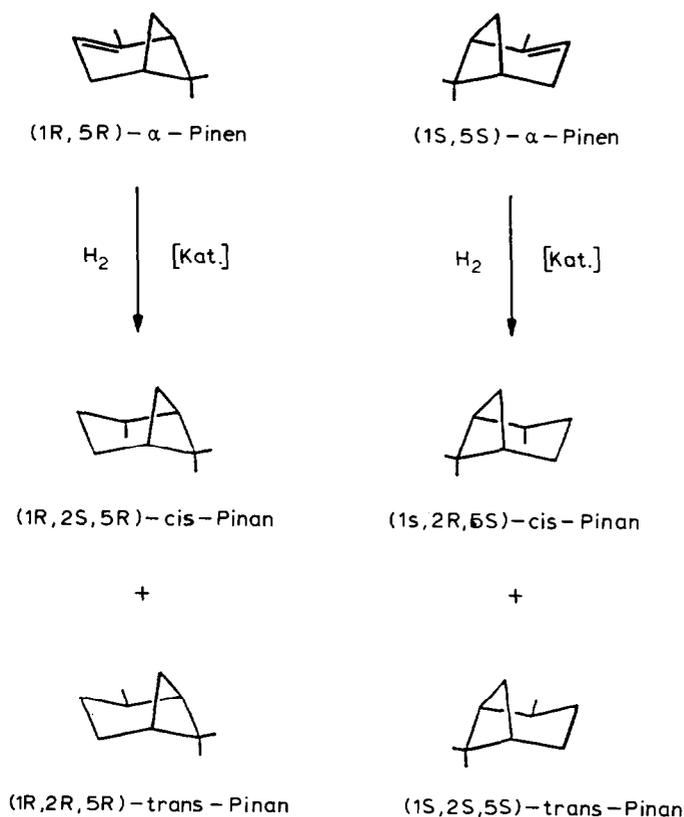
Das große Synthesepotential der asymmetrischen Hydrierung in homogener Phase ist seit den sechziger Jahren bekannt [1,2]. In 1968 entdeckten unabhängig voneinander Horner et al. [3] und Knowles et al. [4], daß sich prochirale funktionalisierte Olefine mit Rhodiumkatalysatoren vom Typ des Wilkinson-Katalysators mit chiralen Phosphanliganden enantiosektiv hydrieren lassen. Durch die Einführung chiraler Diphosphane wie diop [5] und dipamp [6] am Rhodiumkatalysator lassen sich die *ee*-Werte wesentlich steigern. Eine weitere entscheidende Verbesserung brachte die Verwendung von Rutheniumkatalysatoren mit dem chiralen Diphosphan binap durch Noyori et al. [7]. Die hohen Enantiomerenüberschüsse sind aber auf die Hydrierung funktionalisierter Olefine wie Enamide [8] und ungesättigte Carbonsäurederivate [9,10] beschränkt. Dies wird durch die mechanistischen Befunde von Halpern et al. [11–13] verständlich, nach denen die asymmetrische Induktion vom chiral modifizierten Metall auf das Olefin über die Koordination sowohl der olefinischen Doppelbindung als auch einer Sauerstofffunktion erfolgt.

Wir berichten hier über die katalytische Hydrierung nicht funktionalisierter, als Racemat vorliegender Terpenolefine mit chiral modifizierten zwei- [14] und dreikernigen Rutheniumclustern [15], die einerseits hoch diastereoselektiv verläuft und andererseits durch die unterschiedliche Aktivität des chiralen Katalysators gegenüber den im Racemat vorliegenden Enantiomeren zu einer kinetischen Differenzierung der Enantiomeren führt.

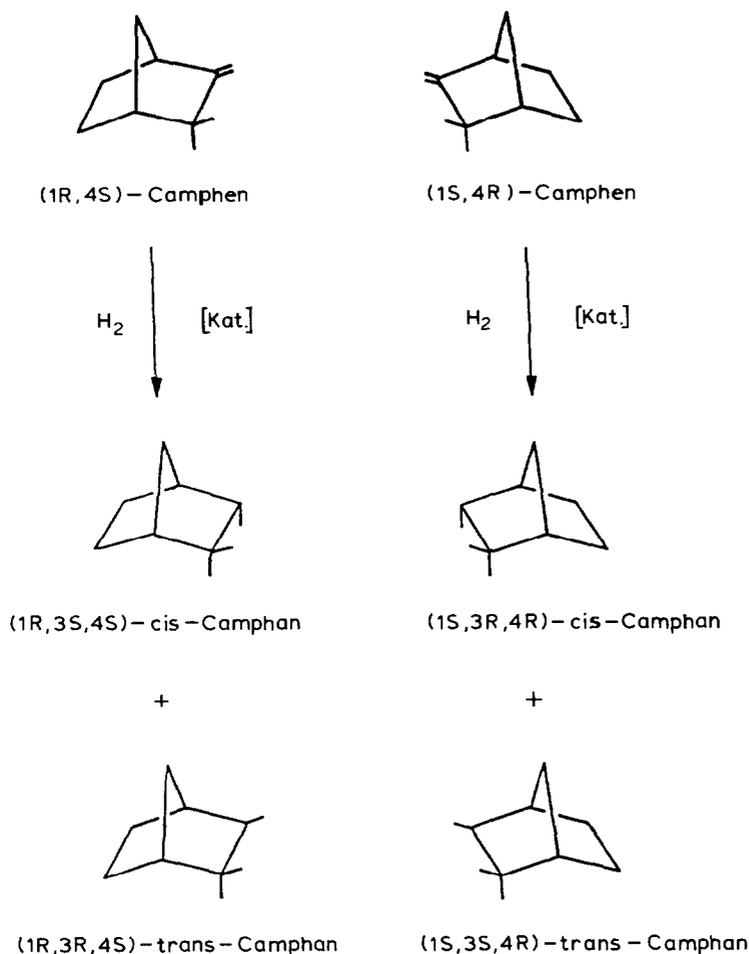
## Ergebnisse und Diskussion

Racemisches  $\alpha$ -Pinen (Schema 1) und racemisches Camphen (Schema 2) lassen sich in Gegenwart der chiral modifizierten Rutheniumcluster vom Typ  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-NEtCOOR})$  [15] (Tab. 1 und 3) sowie Typ  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu_2, \eta^2\text{-OOCR})_2$ - (diphos) [14] (Tab. 2 und 4) mit 50 bar Wasserstoff hydrieren. Die als Katalysatoren eingesetzten Cluster sind nach der Katalyse verändert und können nicht regeneriert werden.

Zur Bestimmung der Diastereomeren- und Enantiomerenverhältnisse dieser Reaktion wurde die katalytische Hydrierung nicht mit den jeweiligen Racematen, sondern mit den enantiomeren Substraten  $(1R,5R)$ - $\alpha$ -Pinen und  $(1S,5S)$ - $\alpha$ -Pinen sowie mit  $(1R,4S)$ -Camphen und  $(1S,4R)$ -Camphen einzeln unter gleichen Be-



Schema 1



Schema 2

dingungen durchgeführt; sämtliche Produkte konnten gaschromatographisch getrennt werden. Die Effizienz der kinetischen Enantiomerendifferenzierung ließ sich so aus den unterschiedlichen katalytischen Umsätzen (TON) nach der einheitlich festgelegten Reaktionszeit bestimmen. Das Kontrollexperiment (Vers. Nr. 6) mit racemischem  $\alpha$ -Pinen und  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3, \eta^2\text{-(1R,2S,5R)-NEtCOOC}_{10}\text{H}_{19}]$  führt zu einem Enantiomergemisch, dessen optischer Drehwert ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 6.34^\circ$ ) entsprechend 27.6% ee) mit dem über die Enantiomerenhydrierung bestimmten ee-Wert (Vers. Nr. 5a + b) einigermaßen in Einklang steht (32.4%).

Bei der Hydrierung von  $\alpha$ -Pinen (Schema 1) mit trinuklearen Rutheniumclustern als Katalysatoren entsteht mit hoher Diastereoselektivität (95 : 5 bis 100 : 0) *cis*-Pinan (Tabelle 1); es werden moderate katalytische Umsätze (bis 102) erreicht. Aufgrund der doppelten Diastereodifferenzierung [16], d.h. Wechselwirkung zwischen chiralem Substrat und chiralem Katalysator, läßt sich je nach Konfiguration des Liganden am Übergangsmetallcluster die Enantiomerenverteilung im Produkt beeinflussen; es werden nach zehnstündiger Reaktionsdauer Enantiomerenüberschüsse von über

Tabelle 1

Hydrierung von  $\alpha$ -Pinen [Substrat: 422 mg (3.1 mmol), Kat.: 0.03 mmol, Substrat/Kat.: 103,  $p(\text{H}_2)$  50 bar bei 20 °C,  $T$  68 °C, 10 h]

Vers. Nr.	Substituent R in $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-NEtCOOR})$	SE <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	DS <sup>c</sup>		ES <sup>d</sup> <i>cis</i>	Konfig. <sup>e</sup>
				<i>cis</i>	<i>trans</i>		
1a	Ethyl	<i>R</i>	87	99.3	0.7		
1b	Ethyl	<i>S</i>	71	99.0	1.0	10.2	<i>R</i>
2	Ethyl	<i>R + S</i>	76	99.5	0.5	0.0	
3a	(1 <i>S</i> )-Bornyl	<i>R</i>	82	100.0	0.0	11.2	<i>R</i>
3b	(1 <i>S</i> )-Bornyl	<i>S</i>	65	100.0	0.0		
4a	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-Isomenthyl	<i>R</i>	81	100.0	0.0	34.3	<i>R</i>
4a	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-Isomenthyl	<i>S</i>	39	100.0	0.0		
5a	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Menthyl	<i>R</i>	67	98.9	1.1	32.4	<i>R</i>
5b	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Menthyl	<i>S</i>	34	93.3	6.3	27.6	<i>R</i>
6	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Menthyl	<i>R + S</i>	54	96.4	3.6	27.6	<i>R</i>
7a	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Menthyl	<i>R</i>	23	97.8	2.2	49.6	<i>S</i>
7b	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Menthyl	<i>S</i>	67	99.2	0.8		
8a	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-8-Phenylmenthyl	<i>R</i>	37	100.0	0.0	18.0	<i>R</i>
8b	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-8-Phenylmenthyl	<i>S</i>	25	98.4	1.6		
9a	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-8-Phenylmentyl	<i>R</i>	36	95.5	4.5	47.9	<i>S</i>
9b	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-8-Phenylmentyl	<i>S</i>	103	95.5	4.5		
10a	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Isopinocampheyl	<i>R</i>	24	100.0	0.0	49.2	<i>S</i>
10b	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Isopinocampheyl	<i>S</i>	74	100.0	0.0		
11a	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Isopinocampheyl	<i>R</i>	72	96.9	3.1		
11b	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Isopinocampheyl	<i>S</i>	47	93.8	6.2	21.2	<i>R</i>
12a	(1 <i>S</i> )- <i>O</i> -Isopropylidenglyceryl	<i>R</i>	83	98.3	1.7	31.7	<i>R</i>
12b	(1 <i>S</i> )- <i>O</i> -Isopropylidenglyceryl	<i>S</i>	42	100.0	0.0		
13a	(1 <i>R</i> )- <i>O</i> -Isopropylidenglyceryl	<i>R</i>	40	100.0	0.0	22.6	<i>S</i>
13b	(1 <i>R</i> )- <i>O</i> -Isopropylidenglyceryl	<i>S</i>	64	100.0	0.0		
14a	D- $\beta$ -Di- <i>O</i> -isopropylidenmannofuranosid	<i>R</i>	56	100.0	0.0		
14ba	D- $\beta$ -Di- <i>O</i> -isopropylidenmannofuranosid	<i>S</i>	18	96.3	3.7	51.5	<i>R</i>

<sup>a</sup> Substratanantiomer *R*: (1*R*,5*R*)- $\alpha$ -Pinen (optische Reinheit: 83%), *S*: (1*S*,5*S*)- $\alpha$ -Pinen (optische Reinheit: 75%). <sup>b</sup> Katalytischer Umsatz. <sup>c</sup> Diastereoselektivität-Pinan. <sup>d</sup> Enantioselektivität bestimmt durch GC. <sup>e</sup> Konfiguration des Überschübenantiomeren *R*: (1*R*,2*S*,5*R*)-*cis*-Pinan, *S*: (1*S*,2*R*,5*S*)-*cis*-Pinan.

50% beobachtet. Der bei der Hydrierung mit dem achiralen Cluster  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-NEtCOOEt})$  (Vers. Nr. 1a + b) beobachtete Enantiomerenüberschuß von 10.4% (1*R*,2*S*,5*R*)-Pinan ist darauf zurückzuführen, daß das eingesetzte  $\alpha$ -Pinen nur zu 83% [(1*R*, 5*R*)- $\alpha$ -Pinen] bzw. 75% [(1*S*,5*S*)- $\alpha$ -Pinen] enantiomerenrein vorlag. Das Kontrollexperiment (Vers. Nr. 2) mit racemischem  $\alpha$ -Pinen zeigt, daß unter diesen Bedingungen der achirale Katalysator  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-NEtCOOEt})$  nicht zu einer Enantiomerdifferenzierung führt.

Bei der katalytischen Hydrierung von Camphen (Tabelle 3) ist die Stereodifferenzierung zwischen *cis-trans*-Substrat (49.9:50.1 bis 67:33) weniger effizient, was sowohl auf die *exo*-Position der Doppelbindung [17,18] als auch auf die geringere Seitendifferenzierung der Ethylengruppe im Vergleich zur Dimethylmethylengruppe im Pinen zurückzuführen ist. Es werden schon nach sechsständiger

Hydrierung von  $\alpha$ -Pinen [Substrat: 500 mg (3.7 mmol), Kat.: 0.03 mmol, Substrat/Kat.: 115,  $p(\text{H}_2)$  50 bar bei 20 °C,  $T$  90 °C, 15 h]

Vers. Nr.	Cluster	SE <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	DS <sup>c</sup>		ES <sup>d</sup>		Konfig. <sup>e</sup>
				<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
15a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>R</i>	42	97.8	2.2		2.5	<i>R</i>
15b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>S</i>	40	98.3	1.7			
16a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> )-mand] <sub>2</sub> - [( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>R</i>	15	91.3	8.7		47.0	<i>R</i>
16b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> )-mand] <sub>2</sub> - [( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>S</i>	43	96.5	5.5			
17a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> , <i>R</i> )-tart]- [( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>R</i>	18	96.4	5.6		22.9	<i>R</i>
17b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> , <i>R</i> )-tart]- [( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>S</i>	8	97.7	2.3			
18a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> , <i>S</i> )-tart]- [( <i>S</i> , <i>S</i> )-cyclophos]	<i>R</i>	4	91.6	8.4		65.4	<i>S</i>
18b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> , <i>S</i> )-tart]- [( <i>S</i> , <i>S</i> )-cyclophos]	<i>S</i>	20	98.6	1.4			
19a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> )-mpta]- [( <i>S</i> , <i>S</i> )-cyclophos]	<i>R</i>	16	95.7	4.3		39.7	<i>S</i>
19b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> )-mpta]- [( <i>S</i> , <i>S</i> )-cyclophos]	<i>S</i>	7	95.8	4.2			

<sup>a</sup> Substratenantiomer *R*: (1*R*,5*R*)- $\alpha$ -Pinen (optische Reinheit: 83%), *S*: (1*S*,5*S*)- $\alpha$ -Pinen (optische Reinheit: 75%). <sup>b</sup> Katalytischer Umsatz. <sup>c</sup> Diastereoselektivität-Pinan. <sup>d</sup> Enantioselektivität bestimmt durch GC. <sup>e</sup> Konfiguration des Überschußenantiomeren *R*: (1*R*,2*S*,5*R*)-*cis*-Pinan, *S*: (1*S*,2*R*,5*S*)-*cis*-Pinan.

Tabelle 3

Hydrierung von Camphen [Substrat: 500 mg (3.7 mmol), Kat.: 0.03 mmol, Substrat/Kat.: 115,  $p(\text{H}_2)$  50 bar bei 20 °C,  $T$  50 °C, 6 h]

Vers. Nr.	Substituent R in HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> ( $\mu_3, \eta^2$ -NEtCOOR)	SE <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	DS <sup>c</sup>		ES <sup>d</sup>		Konfig. <sup>e</sup>
				<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
20a	Ethyl	<i>R</i>	79	59.0	41.0	10.7	11.8	<i>S</i>
20b	Ethyl	<i>S</i>	99	58.5	41.5			
21a	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Menthyl	<i>R</i>	27	57.0	43.0	7.1	21.2	<i>S</i> / <i>R</i>
21b	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Menthyl	<i>S</i>	36	49.9	50.1			
22a	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Menthyl	<i>R</i>	41	56.6	43.4	32.0	34.1	<i>S</i>
22b	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Menthyl	<i>S</i>	82	55.2	44.8			
23a	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-8-Phenylmenthyl	<i>R</i>	44	56.7	43.3	2.1	9.3	<i>R</i> / <i>S</i>
23b	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-8-Phenylmenthyl	<i>S</i>	59	51.1	48.9			
24a	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-8-Phenylmenthyl	<i>R</i>	45	54.2	45.8	27.7	25.5	<i>S</i>
24b	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-8-Phenylmenthyl	<i>S</i>	77	55.4	44.6			
25a	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Iso- pinocampheyl	<i>R</i>	91	60.1	39.9	4.7	3.4	<i>R</i> / <i>S</i>
25b	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-Iso- pinocampheyl	<i>S</i>	89	56.1	43.9			
26a	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Iso- pinocampheyl	<i>R</i>	49	55.7	44.3	37.3	15.2	<i>S</i>
26b	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> )-Iso- pinocampheyl	<i>S</i>	89	67.0	33.0			

<sup>a</sup> Substratenantiomer *R*: (1*R*,4*S*)-Camphen (optische Reinheit: 29%), *S*: (1*S*,4*R*)-Camphen (optische Reinheit: 37%). <sup>b</sup> Katalytischer Umsatz. <sup>c</sup> Diastereoselektivität-Camphan. <sup>d</sup> Enantioselektivität bestimmt durch GC. <sup>e</sup> Konfiguration des Überschußenantiomeren *R*: (1*R*,3*S*,4*S*)-Camphan, *S*: (1*S*,3*R*,4*R*)-Camphan.

Tabelle 4

Hydrierung von Camphen [Substrat: 500 mg (3.7 mmol), Kat.: 0.03 mmol, Substrat/Kat.: 135,  $p(\text{H}_2)$  50 bar bei 20 °C,  $T$  90 °C, 6 h]

Vers. Nr.	Cluster	SE <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	DS <sup>c</sup>		ES <sup>d</sup>		Konfig. <sup>e</sup>
				<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
27a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>R</i>	156	53.3	46.4	4.7	3.7	<i>S</i>
27b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>S</i>	170	54.1	45.9			
28a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> )-mand] <sub>2</sub> -[( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>R</i>	86	53.8	46.2	6.3	19.4	<i>S</i>
28b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> )-mand] <sub>2</sub> -[( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>S</i>	111	47.2	52.8			
29a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> , <i>R</i> )-tart]-[( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>R</i>	212	57.1	42.9	10.4	21.2	<i>S</i>
29b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>R</i> , <i>R</i> )-tart]-[( <i>R</i> , <i>R</i> )-diop]	<i>S</i>	288	57.1	42.9			
30a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> , <i>S</i> )-tart]-[( <i>S</i> , <i>S</i> )-cyclophos]	<i>R</i>	109	55.8	44.2	10.3	10.6	<i>S</i>
30b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> , <i>S</i> )-tart]-[( <i>S</i> , <i>S</i> )-cyclophos]	<i>S</i>	135	55.6	44.4			
31a	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> )-mpta]-(dppe)	<i>R</i>	75	53.1	46.9	22.5	2.0	<i>R/S</i>
31b	Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> [( <i>S</i> )-mpta]-(dppe)	<i>S</i>	59	42.8	57.2			

<sup>a</sup> Substratanantiomer *R*: (1*R*,4*S*)-Camphen (optische Reinheit: 29%), *S*: (1*S*,4*R*)-Camphen (optische Reinheit: 37%). <sup>b</sup> Katalytischer Umsatz. <sup>c</sup> Diastereoselektivität-Camphan. <sup>d</sup> Enantioselektivität bestimmt durch GC. <sup>e</sup> Konfiguration des Überschußenantiomeren *R*: (1*R*,3*S*,4*S*)-Camphan, *S*: (1*S*,3*R*,4*R*)-Camphan).

Reaktionszeit höhere katalytische Umsätze als beim Pinensystem, aber geringere optische Reinheiten im Produkt erzielt.

Die Hydrierung der Terpenolefine gelingt auch mit zweikernigen Rutheniumclustern, die chirale Carboxylato- und z.T. auch chirale Diphosphanliganden enthalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C werden am  $\alpha$ -Pinensystem (Tabelle 2) nach 15 Stunden geringe katalytische Umsätze beobachtet, die Enantiomerenüberschüsse liegen zwischen 22 und 65%. Die Diastereoselektivitäten sind im Vergleich zu den trinuklearen Clustern etwas geringer, was aufgrund des geringeren Raumanpruches der binuklearen Spezies im Erwartungsbereich liegt. Am Camphensystem werden mit zweikernigen Rutheniumverbindungen höhere Umsätze erzielt, die Diastereo- und Enantioselektivitäten bleiben allerdings recht bescheiden.

In der homogenen katalytischen Hydrierung ist das Phänomen der kinetischen Racematspaltung in der asymmetrischen Synthese bislang nur mit einigen chiral modifizierten Rhodiumverbindungen bekannt, mit der Bedingung polar funktionalisierter Gruppen in Nachbarschaft zur prochiralen Olefinfunktion [19–21]. Um die Effizienz der eingesetzten Rutheniumcluster zu demonstrieren, wurde zum Vergleich der bekannte Rhodiumkomplex [Rh(COD)(norphos)]BF<sub>4</sub> [22] zur Hydrierung der Terpenolefine (Schema 1 und 2) untersucht.

Die Hydrierung der prochiralen Olefine in Gegenwart der Rhodiumverbindungen als Katalysator erfolgt bei 50 °C und 10 bar H<sub>2</sub>-Druck in THF (Tabelle 5); es

Tabelle 5a

Hydrierung von  $\alpha$ -Pinen [Substrat: 300 mg (2.2 mmol), Kat.: 0.006 mmol, Substrat/Kat.: 564,  $p(\text{H}_2)$  100 bar bei 20 °C,  $T$  50 °C, 3 h]

Vers. Nr.	Komplex	SE <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	DS <sup>c</sup>		ES <sup>d</sup>		Konfig. <sup>e</sup>
				<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
32a	[Rh(COD)-(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>R</i>	118	94.5	5.5		2.4	<i>S</i>
32b	[Rh(COD)-(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>S</i>	127	94.4	5.6			
33a	[Rh(COD)-(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>R</i>	129	95.5	4.5		12.8	<i>R</i>
33b	[Rh(COD)-(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>S</i>	100	95.5	4.5			
34	[Rh(COD)-(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>R</i> + <i>S</i>	104	95.3	4.7		0.0	

<sup>a</sup> Substratenantiomer *R*: (1*R*,5*R*)- $\alpha$ -Pinen (optische Reinheit: 83%), *S*: (1*S*,5*S*)- $\alpha$ -Pinen (optische Reinheit: 75%). <sup>b</sup> Katalytischer Umsatz. <sup>c</sup> Diastereoselektivität-Pinan. <sup>d</sup> Enantioselektivität bestimmt durch GC. <sup>e</sup> Konfiguration des Überschußenantiomeren *R*: (1*R*,2*S*,5*R*)-*cis*-Pinan, *S*: (1*S*,2*R*,5*S*)-*cis*-Pinan.

Tabelle 5b

Hydrierung von Camphen [Substrat: 500 mg (3.7 mmol), Kat.: 0.006 mmol, Substrat/Kat.: 338,  $p(\text{H}_2)$  10 bar bei 20 °C,  $T$  50 °C, 2 h]

Vers. Nr.	Komplex	SE <sup>a</sup>	TON <sup>b</sup>	DS <sup>c</sup>		ES <sup>d</sup>		Konfig. <sup>e</sup>
				<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
35a	[Rh(COD)-(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>R</i>	271	63.6	36.4		1.4 4.6	<i>R</i> / <i>S</i>
35b	[Rh(COD)-(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>S</i>	276	60.8	39.2			
36a	[Rh(COD)-(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>R</i>	251	62.5	37.5		2.1 5.9	<i>S</i>
36b	[Rh(COD)-(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-norphos] BF <sub>4</sub>	<i>S</i>	270	60.7	39.3			

<sup>a</sup> Substratenantiomer *R*: (1*R*,4*S*)-Camphen (optische Reinheit: 29%), *S*: (1*S*,4*R*)-Camphen (optische Reinheit: 37%). <sup>b</sup> Katalytischer Umsatz. <sup>c</sup> Diastereoselektivität-Camphan. <sup>d</sup> Enantioselektivität bestimmt durch GC. <sup>e</sup> Konfiguration des Überschußenantiomeren *R*: (1*R*,3*S*,4*S*)-Camphan, *S*: (1*S*,3*R*,4*R*)-Camphan.

werden schon nach kurzer Zeit hohe Umsätze registriert, das Diastereomerenverhältnis ist mit den zweikernigen Rutheniumclustern vergleichbar. Die Enantiomerenüberschüsse sind allerdings gering und resultieren aus den optischen Verunreinigungen der Substrate. Das Kontrollexperiment (Vers. Nr. 34) mit racemischem  $\alpha$ -Pinen und [Rh(COD)-(2*R*,3*R*)-(norphos)]BF<sub>4</sub> zeigt in der Tat keine Enantiomerendifferenzierung ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 0^\circ$ ).

## Experimenteller Teil

### Chromatographische Analyse der Reaktionsprodukte

Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische wurde durch gaschromatographische Analysen mit einem Siemens Sichromat [Säule: 50 m fused silica OV 1; Ofentemperatur: 90 °C ( $\alpha$ -Pinen) bzw. 110 °C (Camphen) isotherm] bestimmt.

### Materialien

Pinene, Pinane (Fluka, Aldrich), Camphene (Fluka, Merck) und norphos (Merck) sind kommerziell erhältliche Produkte. Die dinuklearen [14] und trinuklearen Rutheniumcluster [15] sowie die Rhodiumkomplexe [22] wurden nach publizierten Methoden synthetisiert. Mandelsäure (mand), Weinsäure (tart) und Methoxy-(trifluoromethyl)-phenylessigsäure (mtpa) waren ebenfalls käufliche Produkte (Aldrich).

### Durchführung der Hydrierungen

Die Lösungsmittel- und Katalysatormengen sowie die Substratmengen an Olefin entsprechen den Angaben in den Tabellen 1–5. Unter Argon-Schutzgasatmosphäre wurde ein 100 ml Stahl-Autoklav mit Katalysator, Lösemittel und Substrat beschickt, Wasserstoff bis zum angegebenen Druck aufgepreßt und in einem thermostatisierbaren Ölbad bei entsprechender Temperatur gerührt. Die katalytischen Umsetzungen wurden durch gaschromatographische Trennung der Reaktionslösung ermittelt; die Produkte wurden massenspektroskopisch und gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert. Der katalytische Umsatz (TON) wurde berechnet nach:

$$\text{TON} = \frac{\text{mmol Produkt}}{\text{mmol Katalysator}} \quad (1)$$

### Optische Reinheit der Hydrierprodukte

Die quantitative Bestimmung der Hydrierprodukte erfolgte durch die Konversionsraten der jeweils getrennt durchgeführten Hydrierungen der enantiomeren  $\alpha$ -Pinene und Camphene. Die Enantioselektivität wurde berechnet nach:

$$\text{ES} = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \quad (2)$$

Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens wurde durch Hydrierung eines racemischen Gemisches von  $\alpha$ -Pinen mit  $(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3, \eta^2\text{-NEtCOOEt})$  und  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9[\mu_3, \eta^2\text{-}(1S,2R,5S)\text{-NEtCOOC}_{10}\text{H}_{19}]$  (Versuche 2 bzw. 6) überprüft. Nach Abtrennung der Hydrierprodukte vom Reaktionsgemisch wurde der Drehwert der Produkte polarimetrisch bestimmt.

### Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, dem Minister für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique. Herrn Prof. Dr. Klaus Bernauer, Université de Neuchâtel, danken wir für hilfreiche Diskussionsbeiträge. Zu Dank verpflichtet sind wir darüber hinaus dem geschäftsführenden Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der RWTH Aachen für die Überlassung von Institutsmitteln sowie dem Johnson–Matthey Technology Centre für eine Spende von Ruthenium(III) chlorid-Hydrat.

**Literatur**

- 1 H. Brunner, *Top. Stereochem.*, 18 (1988) 129.
- 2 H.B. Kagan in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 463 ff.
- 3 L. Horner, H. Siegel und H. Büthe, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1034; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 942.
- 4 W.S. Knowles und M.J. Sabacky, *Chem. Commun.*, (1968) 1445.
- 5 H.B. Kagan und T.P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429.
- 6 W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard und D.J. Weikauff, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2567.
- 7 T. Ohta, H. Takaya und R. Noyori, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 566.
- 8 R. Noyori, M. Ohta, Y. Hssiao, M. Kitamura, T. Ohta und H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7117.
- 9 T. Ikariya, Y. Ishii, H. Kavano, T. Arai, M. Saburi, S. Yoshikawa und S.J. Akutagana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 922.
- 10 T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai und R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 3174.
- 11 A.S.C. Chan, J.J. Pluth und J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta*, 37 (1979) 2477.
- 12 J. Halpern, D.P. Riley, A.S.C. Chan und J.J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8055.
- 13 A.S.C. Chan und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 838.
- 14 J.L. Wolfender, F. Neumann, H. Stoeckli-Evans und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 351.
- 15 T. Jenke, H. Stoeckli-Evans, U. Bodensieck und G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 16 S. Masamune, W. Choy, J.S. Petersen und L.R. Sita, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1.
- 17 J.M. Brown, A.E. Derome und S.A. Hall, *Tetrahedron*, 41 (1985) 4647.
- 18 J.M. Brown, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 169.
- 19 J.M. Brown und S.G. Davies, *Nature*, 342 (1989) 631.
- 20 S. El-Baba, J.C. Poulin und H.B. Kagan, *Tetrahedron*, 40 (1984) 4275.
- 21 J.M. Brown, I. Cutting, P.L. Evans und P.J. Maddox, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3307.
- 22 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.