

Schema 1

Die Dimerisierung von Propylen mit Komplexen von Metallen der VIII. Gruppe des Periodensystems (speziell Nickel) in Kombination mit Alkylaluminium-Verbindungen ist bekannt^[1-3]. Aus den mitgeteilten Befunden scheint hervorzugehen, daß in Abwesenheit sterischer Effekte der Weg *aa* zum 4-Methyl-2-penten bei weitem überwiegt, d. h. daß Typ *a* der Monomer-Einlagerung elektronisch bevorzugt ist. Wilke, Bogdanović et al.^[2] haben jedoch gezeigt, daß der Zusatz von Phosphanen mit voluminösen Liganden zum Katalysatorsystem π -Allyl-nickelhalogenid/Alkylaluminium die Reaktion durch sterische Einflüsse auf den Weg *ab* zwingen kann.

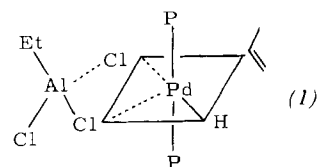
Die hier mitgeteilte Synthese von linearen Hexenen erfordert die ungewöhnliche Reaktionssequenz *ba*. Offenbar muß auch dies die Folge eines sterischen Phänomens sein, denn ein „elektronisch angepaßtes“ Katalysatorzentrum würde beide Schritte gleichermaßen beeinflussen. Es wird angenommen, daß auch in diesem System der erste Schritt vorwiegend nach der elektronisch bevorzugten Art *a* verläuft, daß aber die entstandene voluminöse Isopropylgruppe zusammen mit den umgebenden Liganden den zweiten Schritt verhindert. Wegen der Reversibilität des ersten Schritts kann nunmehr der weniger günstige (langsamere) Weg *b* zum Zuge kommen. Die Einschlebung des ersten Monomeren ergibt in diesem Fall die weniger voluminöse *n*-Propylgruppe, die es gestattet, daß der zweite Schritt auf dem elektronisch bevorzugten Weg *a* abläuft.

Der Vergleich der mit Tributyl- und Triphenylphosphan erhaltenen Werte (Tabelle 1) unterstreicht den sterischen Charakter der Einwirkung des Phosphans. Die beiden Phosphane unterscheiden sich zwar beträchtlich in der Elektronendonorfähigkeit, haben aber vergleichbar große Liganden. Reaktionsgeschwindigkeit und Isomerenverteilung sind ähnlich. Die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit scheint darauf hinzudeuten, daß der Katalysator die meiste Zeit in inaktiver Form an die Isopropylgruppe gebunden vorliegt. Der weniger voluminöse Phosphitligand kann dagegen keine wirkungsvolle Barriere gegen die weitere Umsetzung des Isopropylderivats errichten. Das Verhältnis P/Pd ist kritisch; die besten Ergebnisse werden bei P/Pd = 2 erhalten. Bei kleineren Verhältnissen bildet sich schwarzes kolloides Pd⁰, selbst bei niedrigen Konzentrationen an Alkylaluminium-Verbindung. Bei P/Pd ≥ 5 wird, wahrscheinlich wegen der Blockierung der aktiven Zentren, keine katalytische Aktivität mehr beobachtet.

Das erforderliche relativ hohe Verhältnis Al/Pd deutet darauf hin, daß die katalytisch aktive Spezies sich in einer Gleichgewichtsreaktion bildet. Eine Aktivität wird bei $5 \leq \text{Al/Pd} \leq 25$ beobachtet; das Optimum liegt bei 20. In diesem Bereich tritt ein Absorptionsmaximum bei 25600 cm^{-1} auf, das die Gegenwart einer Alkylaluminium-Verbindung im Komplex zeigt.

Aufgrund dieser Befunde und in Analogie zu anderen Katalysatoren vom Ziegler-Typ^[4,5] schlagen wir Struktur (1) für das katalytisch aktive Zentrum vor (P = Phosphan).

Offensichtlich müssen die Pentandionat-Liganden des Palladiums durch Chlor ersetzt werden (aus dem Alkylaluminiumchlorid, wie früher bei VO(acac)₂ und Cr(acac)₃ gefun-



den^[5]). Der folgende Austausch eines Chlors gegen eine Äthylgruppe führt zu einem Alkylderivat des Palladiums, das durch β -H-Abstraktion das Hydrid bildet. Das andere Chloratom wird für die Brücke zum Aluminium verwendet. Die Phosphane halten den Komplex in Lösung^[6].

Eingegangen am 17. Oktober 1974 [Z 124]

CAS-Registry-Nummern:

Propylen: 115-07-1 / Hexene: 25264-93-1 / Methylpentene: 27236-46-0 / Dimethylbutene: 563-79-1 / Pentandionatopalladium: 14024-61-4 / Äthylaluminiumdichlorid: 563-43-9 / Bu₃P: 998-40-3 / Ph₃P: 603-35-0 / (PhO)₃P: 101-02-0.

[1] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter u. H. Zimmermann, *Angew. Chem.* 78, 157 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 151 (1966); J. Ewers, *Angew. Chem.* 78, 593 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 584 (1966); B. Bogdanović u. G. Wilke, *Proceedings of the 7th World Petroleum Congress* 1967, S. 351.

[2] B. Bogdanović, B. Henc, H.-G. Karman, H.-G. Nüssel, D. Walter u. G. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* 62, 34 (1970).

[3] US Pat. 3651111 (1972); Jap. Pat. 7224523 (1972).

[4] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 79, 764 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 790 (1967).

[5] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 82, 955 (1970); 83, 782 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 957 (1970); 10, 776 (1971).

[6] Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Halpern, University of Chicago, für wertvolle Diskussionen über den Reaktionsmechanismus.

Reduktive Dehydrohalogenierung β -halogenerter Fettsäuren und stereoselektive Hydrierung α -halogenerter, α,β -ungesättigter Fettsäuren durch *Clostridium kluyveri*^[**]

Von Hironobu Hashimoto und Helmut Simon^[*]

Wir berichteten kürzlich über die Hydrierung strukturell sehr unterschiedlicher α,β -ungesättigter Fettsäuren durch Wasser-

[*] Prof. Dr. H. Simon und Dr. H. Hashimoto
Lehrstuhl für Organische Chemie
und Biochemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt. Herrn Dr. H. Günther und Fr. S. Klüpfel danken wir für die Zucht der Mikroorganismen.

stoff^[1] oder Cofermentation^[2] mit Hilfe von *Clostridium kluyveri*. Wie wir jetzt fanden, werden α,β -ungesättigte β -Halogencarbonsäuren (1) durch *C. kluyveri* in Gegenwart von Crotonat oder Butyrat oder durch Wasserstoffgas in die halogenfreien gesättigten Carbonsäuren überführt (Tabelle 1).

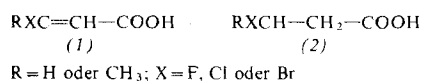
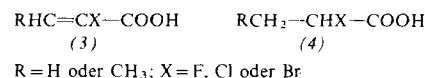


Tabelle 1. Reduktive Dehydrohalogenierung von β -Halogencarbonsäuren des Typs (1) und (2) durch *Clostridium kluyveri* in Gegenwart von Wasserstoff als Reduktionsmittel.

Versuch	Halogencarbonsäure (1) oder (2)	Produkt	Ausb. [%]
1	E- β -Chloracrylsäure (1a)	Propionsäure	70
2	Z- β -Chloracrylsäure (1b)	Propionsäure	30
3	E- β -Bromacrylsäure (1c)	Propionsäure	100
4	Z- β -Chlorcrotonsäure (1d)	[a]	
5	Z- β -Fluorcrotonsäure (1e)	[a]	
6	β -Chlorpropionsäure (2a)	Propionsäure	90
7	D,L- β -Chlorbuttersäure (2b)	[a]	
8	E- β -Chloracrylsäure (1a) [b]	kein Umsatz	
9	β -Chlorpropionsäure (2a) [b]	β -Hydroxypropionsäure	100

[a] Quantitative Umsetzung zu Butter- und Essigsäure. Entspricht der Fermentation von Crotonsäure.
[b] Ohne Reduktionsmittel.

beide enantiomere Formen von β -Chlorbuttersäure umgesetzt werden. Solche Aktivitäten wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben.



Das Verhalten von ungesättigten α -Halogencarbonsäuren (3) ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Mit Ausnahme der α -Fluorbuttersäure sind die absoluten Konfigurationen der erhaltenen Verbindungen bekannt. Danach liefert das Hydriersystem von *C. kluyveri* die R-Konfiguration. Die Verbindungen zeigen zum Teil höhere Drehwerte als in der Literatur^[3] beschrieben. Eine Ausnahme ist α -Brombuttersäure.

Im allgemeinen wurden pro mmol Carbonsäure 2.0 g auf Crotonat gewachsenes nasses *C.-kluyveri*-Sediment in 10 ml 0.1 M Phosphatpuffer bei pH = 7.0 für 20–25 h bei 35 °C unter Wasserstoff inkubiert.

Eingegangen am 11. November 1974 [Z 126]

Tabelle 2. Hydrierung α,β -ungesättigter α -Halogencarbonsäuren (3) durch *Clostridium kluyveri* in Gegenwart von Wasserstoff zu α -Halogencarbonsäuren (4).

Halogencarbonsäure (3)	Ansatz [mmol]	Produkt (4)	Ausb. [%]	$[\alpha]_D^{25}$ [°] in Methanol	c [g/100 ml]	$[\alpha]_D^{25}$ [°] in Methanol [3]
α -Chloracrylsäure (3a)	2.0	(R)- α -Chlorpropionsäure (4a)	91	17.3 \pm 1.4	0.51	– 13.9
α -Bromacrylsäure (3b)	1.5	(R)- α -Brompropionsäure (4b)	86	32.4 \pm 3.6	0.49	– 27.6
Z- α -Fluorcrotonsäure (3c)	2.6	α -Fluorbuttersäure (4c)	98	1.2 \pm 0.1	2.0	—
Z- α -Chlorcrotonsäure (3d)	0.5	(R)- α -Chlorbuttersäure (4d)	83	12.7 \pm 1.4	0.42	– 9.7
Z- α -Bromcrotonsäure (3e)	1.0	(R)- α -Brombuttersäure (4e)	79	21.6 \pm 0.9	1.1	– 31.7

Gesättigte β -Halogencarbonsäuren (2) führen zu den gleichen Produkten (Versuche 6 und 7). Bei der Inkubation ohne Reduktionsmittel setzt sich die ungesättigte Säure (1a) nicht um (Versuch 8), und die gesättigte Säure (2a) eliminiert HX und addiert Wasser (Versuch 9). Offensichtlich vermögen die Crotonasen in *C. kluyveri* anstelle von Wasser auch Halogenwasserstoff zu eliminieren. Insbesondere ist überraschend, daß

[1] H. Simon, B. Rambeck, H. Hashimoto, H. Günther, G. Nohynek u. H. Neumann, Angew. Chem. 86, 675 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 608 (1974).

[2] H. Günther, H. Hashimoto, B. Rambeck u. H. Simon in H. Dellweg: 3. Symposium Technische Mikrobiologie Berlin. Verlag Versuchs- und Lehranstalt für Spiritusfabrikation und Fermentationstechnologie, Berlin 1973, S. 329.

[3] W. Gaffield u. W. G. Galetto, Tetrahedron 27, 915 (1971).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Neue Ergebnisse der Photochemie von Komplexen der schweren Übergangsmetalle diskutieren P. C. Ford, J. D. Petersen und R. E. Hintze. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet befassen sich mit Komplexen, die sich von Metall-Ionen der Elektronenkonfigurationen 4dⁿ und 5dⁿ ableiten. Es wurden Reaktionen koordinierter Liganden, Isomerisierungen, Redoxreaktionen und Substitutionen beobachtet. Die Besonderheit dieser Metalle gegenüber den Metallen der ersten Übergangs-

reihe liegt darin, daß wegen der größeren Spin-Bahn-Kopplung Übergänge zwischen angeregten Zuständen verschiedener Multiplizität leichter vonstatten gehen. [Photochemistry of Hexacoordinate Complexes of the Heavier Transition Metals. Coord. Chem. Rev. 14, 67–105 (1974); 109 Zitate]

[Rd 761 –H]

Die Chemie und biologische Funktion von membranaktiven Komplexbildnern erörtert Yu. A. Ovchinnikov. Diese Substanzklasse, deren Prototyp Valinomycin ist, bildet Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen, die wegen der lipophilen Bereiche der Moleküle transmembrane Ionenträger sind. Es wird über das Verhalten von Valinomycin und seinen Analogen sowie Enniatin, ebenfalls einem Depsipeptid, in Lipiddoppelschichten und natürlichen Membranen sowie über spektrale