

ml Wasser zu und isoliert aus der getrockneten Etherphase 98% kristallines (2a).

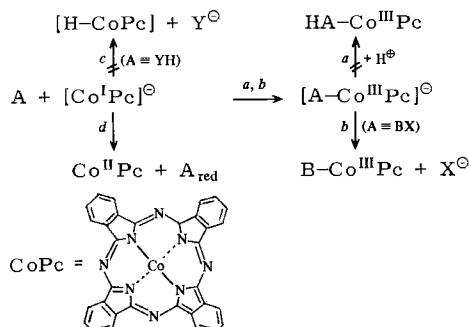
Eingegangen am 29. Juni 1979 [Z 306]

- [1] S. W. Benson: Thermochemical Kinetics. Wiley, New York 1968.
- [2] D. Seebach in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 430ff. Zur Umlagerung Oxetan → Tetrahydrofuran siehe H. A. Carless, H. S. Trivedi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 382. Eine  $H^+$ -katalysierte Umlagerung  $\beta$ -Lacton →  $\gamma$ -Lacton beschreiben R. H. Hasek, E. U. Elam, US-Pat. 3 004 Q989 (1961), Eastman Kodak.
- [3] Übersicht: Y. Pocker in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Bd. 1, S. 1ff.
- [4] J. Mulzer, A. Pointner, A. Chucholowski, G. Brüntrup, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 52.
- [5] Dyotrope Wagner-Meerwein-Reaktionen waren bisher nicht bekannt. Zusammenfassung über dyotrope Umlagerungen: M. T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. 16, 33 (1977).
- [6] E. C. Ashby, J. Laemmle, H. M. Neumann, J. Am. Chem. Soc. 94, 5421 (1972).

## Vitamin-B<sub>12s</sub>-Modell Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion: Selektivität bei Reaktionen mit Elektrophilen

Von Heiner Eckert und Annette Schier<sup>[\*]</sup>

Um Vitamin-B<sub>12</sub>-katalysierte Reaktionen zu verstehen<sup>[1,2]</sup> und um den Anwendungsbereich des Cobalt(I)-phthalocy-



Schema 1. Reaktionen der Verbindungen A mit dem Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion. Einzelheiten siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Umsetzung von Li[Co<sup>I</sup>Pc] mit Verbindungen A in Methanol oder Acetonitril bei 20 °C. Nur die Verbindungen (2a), (2b), (4a) und (4b) reagieren mit [Co<sup>I</sup>Pc].

Verbindungen A Nr. Typ	Reak- tion	Sol- vens	Reak- tions- zeit [h]	Rühr- zeit [h]	Oxid. von Co <sup>I</sup> +/-	Ausbeute [%] an isoliertem Material		
						Adukte [Co <sup>I</sup> Pc] <sup>-</sup> [a]	CoPc-Komplexe	X oder A <sub>red</sub>
(1a) n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	a	MeOH	[b]	144	-	68 [c]	99	0
(1b) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	a	MeOH	[b]	48	-	99 [d]	99	0
(1c) CH <sub>2</sub> =CH COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	a	MeOH	[b]	48	-	[e]	100	0
(1d) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N-C(=O)-O	a	MeCN	[b]	48	-	(91) [f]	99	0
(1e) O=C=O	a	MeCN	[b]	960	-	-	93	0
(2a) BX p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCl	b	MeCN	<1 min	2	+	0	100 B	Co <sup>III</sup> Pc
(2b) BX (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> O	b	MeCN	3 h	3-96	+	5-8 [h]	0	99 B
(2c) BX C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> CBr=CH <sub>2</sub>	b	MeOH	[b]	144	-	92	100	0
(2d) BX C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	b	MeOH	[b]	288	-	87	96	0
(3a) YH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	c	MeCN	[b]	4	-	100	100	-
(3b) YH (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	c	MeCN	[b]	120	-	71	100	-
(4a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	d	MeOH	2 min	1.5	+	0	0	102 Co <sup>II</sup> Pc
(4b) p-Cl C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO	d	MeOH	20 h	72	+	0	0	98 Co <sup>II</sup> Pc
(4c) CH <sub>3</sub> C=N	d	MeCN	[b]	720	-	[l]	98	[k]
Alkyhalogenide [5b]	(b)	MeOH	<1 min bis 60 min	[5b]	+	0	0	[5b]

[a] Nach Oxidation an Luft gravimetrisch als Co<sup>II</sup>Pc. [b] Siehe Text. [c] Gravimetrisch als n-Butyraldehyd(2,4-dinitrophenylhydrazone) neben 17% 2-Ethyl-2-hexenal (2,4-dinitrophenylhydrazone). [d] Gravimetrisch als Benzaldehyd(2,4-dinitrophenylhydrazone). [e] Weder A noch Folgeprodukte davon wurden nachgewiesen. [f] 91% Isocyanursäuretriphenoylester. [g] Volumetrisch nach Mohr. [h] Nach 3 h wurden 8%, nach 96 h 5% (2b) isoliert. [i] Gravimetrisch als Benzoësäure. [j] Produktgemisch, Hauptkomponente C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NO (aus IR). [k] Reduktionsprodukte noch nicht aufgeklärt. [l] MeCN als Edukt und Lösungsmittel.

anin-Anions [Co<sup>I</sup>Pc]<sup>-</sup> als stabiles Reagens in der synthetischen Chemie zu ermitteln (Schutzgruppentechnik für die Peptid<sup>[3a]</sup> und  $\beta$ -Lactam-Antibiotika-Synthese<sup>[3b]</sup>, Zwischenprodukt bei der Herstellung von Blaufarbstoffen<sup>[3c]</sup>), ist die Kenntnis der Selektivität dieses Anions gegenüber funktionellen Gruppen von Bedeutung. Die extrem hohe Reaktivität von Cobalt(I)-amin<sup>[4]</sup> und dessen Modellverbindungen Cobalt(I)-oxim<sup>[4]</sup> und [Co<sup>I</sup>Pc]<sup>[5]</sup> gegenüber Alkylhalogeniden wird als „Supernucleophilie“ bezeichnet.

Wir fanden nun, daß sich das Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion (als Lithiumsalz Li[Co<sup>I</sup>Pc]) bei der nucleophilen Substitution der Acylverbindungen (2a) und (2b) (Reaktion b) als Supernucleophil verhält, während nucleophile Additionen (Reaktion a) an Carbonylverbindungen (1), auch solchen mit kumulierten Doppelbindungen, nicht zu beobachten waren. Vinyl- und Arylhalogenide wie (2c) und (2d) werden nicht nucleophil substituiert (siehe Schema 1 und Tabelle 1).

(1a), (1b) und (1c) setzen sich nicht mit [Co<sup>I</sup>Pc]<sup>-</sup> nach Reaktion a um, weder unter Standardbedingungen für Aldolkondensationen und Michael-Additionen noch bei 48 h Rückfluß in Methanol. Man kann die Aldehyde als 2,4-Dinitrophenylhydrazone zurückgewinnen; (1a) bildet in 144 h 17% des Aldolkondensationsprodukts. Es tritt unter allen diesen Bedingungen auch keine Cannizzaro-Reaktion auf – ein Hinweis auf die geringe Basizität des Supernucleophils [Co<sup>I</sup>Pc]<sup>-</sup>. Lediglich bei der Umsetzung von Benzaldehyd (1b) mit [Co<sup>I</sup>Pc]<sup>-</sup> in 1,4-Butandiol (150–170 °C, 72 h) lassen sich 30% Benzylalkohol isolieren.

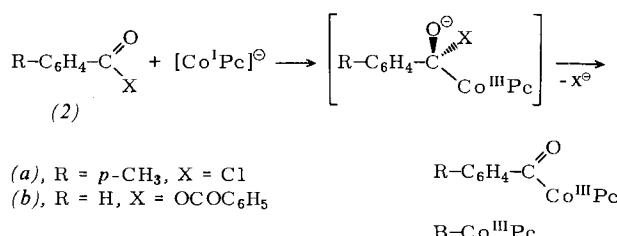
Ebenso unterbleibt die Addition (Reaktion a) an die kumulierten Doppelbindungen in Phenylisocyanat (1d) und Kohlendioxid (1e); (1d) trimerisiert quantitativ zu Isocyanur-säuretriphenoylester.

Im Gegensatz dazu reagiert [Co<sup>I</sup>Pc]<sup>-</sup> mit p-Toluoylchlorid (2a) und Benzoësäureanhydrid (2b) sehr schnell, und zwar mit (2a) mindestens 10<sup>3</sup> mal schneller als mit (2b). Dieses Verhalten ist in Einklang mit den Basizitäten der Abgangsgruppen Chlorid bzw. Benzoat in einer Additions-Eli-

[\*] Dr. H. Eckert, cand. chem. A. Schier  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

minierungs-Reaktion. Die acylierten Komplexe p-Toluoyl- bzw. Benzoyl-cobalt(III)-phthalocyanin (Typ B: Co<sup>III</sup>Pc) sind durch Elementaranalysen und IR-Spektren

( $\nu_{(C=O)}$  = 1740 cm<sup>-1</sup>) charakterisiert worden. Die Komplexe lassen sich ebenso wie LiCl bzw. Li-benzoat in quantitativer Ausbeute isolieren.



Resistent gegenüber nucleophilem Angriff durch  $[Co^{I}Pc]^-$  sind dagegen 2-Bromallybenzoat (2c) und Chlorbenzol (2d), die man quantitativ zurückerhält. Daß keine Substitution am  $sp^2$ -Kohlenstoff eintritt, ist ein weiteres Kriterium für den  $S_N2$ -Charakter der nucleophilen Substitutionsreaktionen von  $[Co^{I}Pc]^-$  mit Alkylhalogeniden<sup>[5b]</sup>.

Die aciden Verbindungen Phenol (*3a*) und Malonsäure-diethylester (*3b*) setzen sich nicht nach Reaktion c um, sondern lassen sich quantitativ zurückgewinnen.

Nitrobenzol (*4a*) wird nach Reaktion *d* sehr schnell zu Nitrosobenzol reduziert, das sich seinerseits wie 1-Chlor-4-nitrosobenzol von  $[Co^{I}Pc]^-$  langsam weiterreduzieren lässt.  $[Co^{I}Pc]^-$  greift die Nitrilgruppe in Acetonitril nicht an.

Die CoPc-Komplexe wurden als Organo-Co<sup>III</sup>Pc (Reaktion *b*) oder Co<sup>II</sup>Pc (Reaktion *d*) oder nach Oxidation des unveränderten [Co<sup>I</sup>Pc]<sup>-</sup> an Luft als Co<sup>II</sup>Pc (nicht eingetretene Reaktionen *a* und *c*) in quantitativer Ausbeute isoliert.

Nach diesen Befunden geht das Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion  $[\text{Co}^1\text{Pc}]^-$  im Gegensatz zu Cobal(I)-amin<sup>[2,6]</sup> sowie anderen starken Nucleophilen keine nucleophilen Additionen ein, sondern reagiert, soweit geprüft, mit Ausnahme der Reduktion von Nitro- und Nitroso-Verbindungen nur unter nucleophiler Substitution. Demnach ähnelt  $[\text{Co}^1\text{Pc}]^-$  in seinem selektiven Verhalten Nucleophilen wie  $\text{I}^-$ , ist jedoch erheblich reaktiver (relative logarithmische Nucleophilie von  $\text{I}^-: n = 7.42^{[7]}$ , von  $[\text{Co}^1\text{Pc}]^-: n = 10.8^{[5a]}$ ).  $[\text{Co}^1\text{Pc}]^-$  ist somit als sehr starkes, weiches<sup>[7]</sup> Nucleophil (hohe Polarisierbarkeit des  $3d_{z^2}$ -Orbitals von Co<sup>I</sup>) mit geringer Basizität anzusehen.

Die Selektivität für Substitutionsreaktionen in Verbindung mit der starken Nucleophilie, dem niedrigen Reduktionspotential ( $-0.37\text{ V}^{[8]}$ ) und der extrem hohen Stabilität lassen das Cobalt(I)-phthalocyanin-Anion trotz seines hohen Molekulargewichtes (571) als Reagens zur Abspaltung von  $\beta$ -Halogenalkyl-Schutzgruppen an empfindlichen Systemen<sup>[3b, 9]</sup> wie Penicillin- und Cephalosporin-Derivaten<sup>[3b]</sup> empfehlenswert erscheinen.

# Komplexe mit chiralen Alkylcyclopentadienyl-Liganden für die homogene Katalyse der asymmetrischen Hydrierung von 2-Phenyl-1-butene

Von *E. Cesarotti, R. Ugo und H. B. Kagan*<sup>[\*]</sup>

Die homogenkatalytische Hydrierung von Doppelbindungen durch Komplexe mit chiralen Liganden wie Phosphanen, Aminen oder Alkoholen ist intensiv bearbeitet worden, während man sich nur sehr wenig für optisch aktive Kohlenwasserstoffe als Liganden interessierte.

Wir befassen uns mit dem Liganden  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl und seinen Derivaten, die nicht nur wohldefinierte Komplexe mit vielen Metallen bilden, sondern auch in Katalysatoren für organische Reaktionen (Hydrierung<sup>[1a]</sup>, Hydroformylierung<sup>[1b]</sup> und Polymerisation<sup>[1c]</sup>) sowie für stöchiometrische Reaktionen vom Typ der Hydrozirconierung<sup>[2]</sup> verwendet wurden. Titan(IV)-Komplexe mit den Liganden Menthyl- und Neomenthylcyclopentadienyl<sup>[3]</sup> zeigen bei der Hydrierung einfacher Olefine einschließlich 2-Phenyl-1-buten (1) eine annehmbare katalytische Aktivität, wenn ein Reduktionsmittel wie „Red-Al“ [ $\text{Li}(\text{H}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2)$ ] als Cokatalysator zugegen ist<sup>[4]</sup>.

Wir fanden jetzt, daß bei der Hydrierung des prochiralen Olefins (1) zu 2-Phenylbutan (2) in Gegenwart eines der Katalysatoren (3)-(6) das (*R*)- oder (*S*)-Enantiomer im Produkt überwiegt (Tabelle 1).

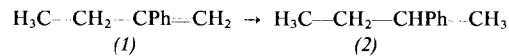


Tabelle 1. Asymmetrische Hydrierung von (1) zu (2) mit den Katalysatoren (3)-(6). 5 ml Pentan (Lösungsmittel), 4 mmol (1), „Red-Al“ als Cokatalysator in Toluol und der Katalysator in Tetrahydrofuran (THF) werden in dieser Reihenfolge mit einer Injektionspritze in einen thermostatisierten Reaktor eingeführt: (1)/Red-Al/Katalysator = 75/6/1.  $p = 1$  atm,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; Umsatz 100% [a].

Katalysator [b]	Produkt (2)	$[\alpha]_D$ [°] [c]	e.e. [%] [d]
(3) ( $\eta^5$ -MCp) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	(S)-(+)	+3.2 ± 0.3	14.9
(4) ( $\eta^5$ -NMCP) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	(R)(-)	-1.6 ± 0.3	7.0
(5) ( $\eta^5$ -MCp)( $\eta^5$ -Cp)TiCl <sub>2</sub>	(S)(+)	+1.9 ± 0.3	8.4
(6) ( $\eta^5$ -NMCP)( $\eta^5$ -Cp)TiCl <sub>2</sub>	(R)(-)	-2.3 ± 0.3	10.0

[a] Die H<sub>2</sub>-Aufnahme wird mit einer Gasbürette gemessen und durch GLC der Reaktionsmischung verfolgt; Isomerisierungsprodukte wurden nicht gefunden.  
 [b] MCP = (-)-Menthylcyclopentadienyl; NMP = (+)-Neomenthylcyclopentadienyl. [c] Nach Einleiten von Luft wurde die Reaktionslösung eingeeget und im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde durch präparative GLC getrennt (Gerät: Carlo Erba GT 200 mit SS-Säule (0.63 cm × 2.50 m), 20% Carbowax 1500 auf Chromosorb W 60/80; He,  $T_i = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ ). (2) wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage gesammelt. Die  $[\alpha]_D$ -Werte ( $c = 6$ , EtOH) einer destillierten und einer GLC-getrennten Probe stimmen überein ( $\pm 0.3$ ). [d] Enantiomerenüberschuss (e.e.): Mittelwerte aus mindestens drei Bestimmungen.  
 $[\alpha]_D$  von (S)-(+)-(2) = +22.7° ( $c = 1$ , EtOH, 95%); J. Cymerman Craig, W. E. Pereira, B. Halpern, J. W. Westley, Tetrahedron 27, 1173 (1971).

Die Katalysatoren (3) und (5) mit (-)-Menthylcyclopentadienyl führen zu (*S*)-(+)-(2), die Katalysatoren (4) und (6) mit (+)-Neomenthylcyclopentadienyl dagegen zu (*R*)(-)-(2). Ob eine oder zwei chirale Alkylcyclopentadienylgruppen vorhanden sind, hat dagegen kaum Einfluß auf den Enantiomerenüberschuß.

Der mit dem Katalysator (3) erhaltene Enantiomerenüberschuß läßt sich mit demjenigen vergleichen, der mit Metall-

- [1] R. H. Abeles, D. Dolphin, Acc. Chem. Res. 9, 114 (1976); G. N. Schrauzer, Angew. Chem. 88, 465 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 417 (1976).
- [2] A. Fischli, Helv. Chim. Acta 62, 882 (1979).
- [3] a) H. Eckert, I. Ugi, Justus Liebigs Ann. Chem. 1979, 278; b) H. Eckert, I. Ugi, H.-J. Kabbe, DOS 2619247 (1977), Bayer; Chem. Abstr. 88, 61674 (1978); H. Eckert, I. Ugi, DAS 2747724 (1977), Bayer; c) H. Seidler, K. Wunderlich, H. Eckert, DOS 2555243 (1977), Bayer; Chem. Abstr. 87, 153424 (1977).
- [4] G. N. Schrauzer, E. Deutsch, J. Am. Chem. Soc. 91, 3341 (1969).
- [5] a) H. Eckert, I. Ugi, Angew. Chem. 87, 847 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 825 (1975); b) H. Eckert, I. Lagerlund, I. Ugi, Tetrahedron 30, 2243 (1977).
- [6] A. W. Johnson, L. Merwyn, N. Shaw, E. L. Smith, J. Chem. Soc. 1963, 4146.
- [7] R. G. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc. 89, 1827 (1967).
- [8] D. W. Clack, N. S. Hush, J. S. Woolsey, Inorg. Chim. Acta 19, 129 (1976).
- [9] S. Sommer, H. Eckert, noch unveröffentlicht

[\*] Dr. E. Cesarotti [+] Prof. Dr. R. Ugo  
Istituto di Chimica Generale e Inorganica e Centro CNR  
Via Vassalli, 21 - I-20132 Milano (Italy)

Via Venezia 21, I-20133 Milano (Italien)  
Prof. Dr. H. B. Kagan  
Laboratoire de Synthèse Asymétrique, Université de Paris-Sud  
Centre d'Orsay  
F-91405 Orsay (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.