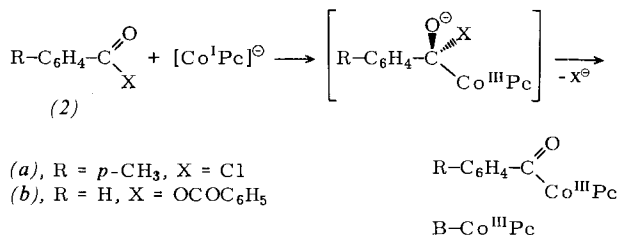


( $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ cm}^{-1}$ ) charakterisiert worden. Die Komplexe lassen sich ebenso wie LiCl bzw. Li-benzoat in quantitativer Ausbeute isolieren.



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

Die aciden Verbindungen Phenol (3a) und Malonsäurediethylester (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  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$  langsam weiterreduzieren läßt.  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$  greift die Nitrilgruppe in Acetonitril nicht an.

Die CoPc-Komplexe wurden als Organo- $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$  (Reaktion b) oder  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$  (Reaktion d) oder nach Oxidation des unveränderten  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$  an Luft als  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$  (nicht eingetretene Reaktionen a und c) in quantitativer Ausbeute isoliert.

Nach diesen Befunden geht das Cobalt(1)-phthalocyanin-Anion  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$  im Gegensatz zu Cobalt(1)-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  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$  in seinem selektiven Verhalten Nucleophilen wie  $\text{I}^{\ominus}$ , ist jedoch erheblich reaktiver (relative logarithmische Nucleophilie von  $\text{I}^{\ominus}$ :  $n = 7.42$ <sup>[7]</sup>, von  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$ :  $n = 10.8$ <sup>[5a]</sup>).  $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}]^{\ominus}$  ist somit als sehr starkes, weiches<sup>[7]</sup> Nucleophil (hohe Polarisierbarkeit des  $3d_{z^2}$ -Orbitals von  $\text{Co}^{\text{I}}$ ) mit geringer Basizität anzusehen.

Die Selektivität für Substitutionsreaktionen in Verbindung mit der starken Nucleophilie, dem niedrigen Reduktionspotential ( $-0.37 \text{ V}$ <sup>[8]</sup>) und der extrem hohen Stabilität lassen das Cobalt(1)-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.

Eingegangen am 8. Juni 1979 [Z 307]

- [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 2 619 247 (1977), Bayer; Chem. Abstr. 88, 61 674 (1978); H. Eckert, I. Ugi, DAS 2 747 724 (1977), Bayer; c) H. Seidler, K. Wunderlich, H. Eckert, DOS 2 555 243 (1977), Bayer; Chem. Abstr. 87, 153 424 (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.

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

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).

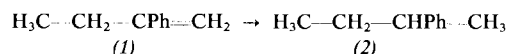


Tabelle 1. Asymmetrische Hydrierung von (1) zu (2) mit den Katalysatoren (3)–(6). 5 ml Pentan (Lösungsmittel), 4 mmol (1), „Red-Al“ als Cokatalysator in Toluol und der Katalysator in Tetrahydrofuran (THF) werden in dieser Reihenfolge mit einer Injektionsspritze in einen thermostatisierten Reaktor eingeführt: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

	Katalysator [b]	Produkt (2)	$[\alpha]_{\text{D}}^\circ$ [c]	e.e. [%] [d]
(3)	$(\eta^5\text{-MCP})_2\text{TiCl}_2$	(S)-(+)	$+3.2 \pm 0.3$	14.9
(4)	$(\eta^5\text{-NMCp})_2\text{TiCl}_2$	(R)-(-)	$-1.6 \pm 0.3$	7.0
(5)	$(\eta^5\text{-MCP})(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2$	(S)-(+)	$+1.9 \pm 0.3$	8.4
(6)	$(\eta^5\text{-NMCp})(\eta^5\text{-Cp})\text{TiCl}_2$	(R)-(-)	$-2.3 \pm 0.3$	10.0

[a] Die  $\text{H}_2$ -Aufnahme wird mit einer Gasburette gemessen und durch GLC der Reaktionsmischung verfolgt; Isomerisierungsprodukte wurden nicht gefunden.  
 [b] MCP = (–)-Menthylcyclopentadienyl; NMCp = (+)-Neomenthylcyclopentadienyl. [c] Nach Einleiten von Luft wurde die Reaktionslösung eingeeengt und im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde durch präparative GLC getrennt (Gerät: Carlo Erba GT 200 mit SS-Säule (0.63 cm  $\times$  2.50 m), 20% Carbowax 1500 auf Chromosorb W 60/80; He,  $T_i = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_D = 100^\circ\text{C}$ ). (2) wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage gesammelt. Die  $[\alpha]_{\text{D}}$ -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.  $[\alpha]_{\text{D}}$  von (S)-(+)-(2) =  $+22.7^\circ$  ( $c = 1$ , 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.

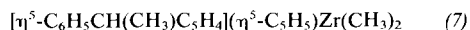
Der mit dem Katalysator (3) erhaltene Enantiomerenüberschuß läßt sich mit demjenigen vergleichen, der mit Metall-

[\*] Dr. E. Cesarotti [<sup>+</sup>], Prof. Dr. R. Ugo  
 Istituto di Chimica Generale e Inorganica und Centro CNR  
 Via Venezian 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)

[<sup>+</sup>] Korrespondenzautor.

komplexen chiraler Phosphane gefunden wird<sup>[5]</sup>. Mit speziellen Komplexen ist auch eine höhere asymmetrische Induktion beobachtet worden<sup>[6]</sup>.

Die Hydrierung von (1) mit dem chiralen Komplex (7) als Katalysator hat dagegen *nicht* zu optisch aktivem (2) geführt<sup>[7]</sup>.



Unsere Titanverbindungen (3)–(6) erwiesen sich gegenüber Olefinen mit Donorgruppen wie CN, COR und COOR als inaktiv. Durch Untersuchungen an anderen einfachen prochiralen Olefinen soll geklärt werden, auf welche Weise diese relativ flachen und starren Liganden die bevorzugte Bildung jeweils eines Enantiomers bewirken.

Eingegangen am 3. Mai 1979 [Z 290]

- [1] a) J. H. Craddock, A. Hersham, F. E. Paulik, J. F. Roth, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1969, 8; A. Miyake, H. Kondo, Angew. Chem. 80, 663 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 631 (1968); R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 99, 5483 (1977); C. White, D. S. Gill, J. W. Kang, H. B. Lee, P. M. Maillie, Chem. Commun. 1971, 734; M. J. Russel, C. White, P. M. Maillie, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 427; b) E. Cesarotti, A. Fusi, R. Ugo, G. M. Zanderighi, J. Mol. Catal. 4, 205 (1978); L. Markó in R. Ugo: Aspects of Homogeneous Catalysis. Vol. II. Reidel, Dordrecht 1974, S. 50; J. Tsuji, Y. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 527 (1969); c) J. N. Hay, R. M. S. Obaid, Eur. Polym. J. 14, 965 (1978), zit. Lit.
- [2] J. Schwartz, J. A. Labinger, Angew. Chem. 88, 402 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 333 (1976); A. Nakamura, S. Otsuda, J. Am. Chem. Soc. 95, 7262 (1973).
- [3] E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 162, 297 (1978).
- [4] R. Stern, L. Sajus, Tetrahedron Lett. 1968, 6313; R. Stern, G. Hillon, L. Sajus, ibid. 1969, 156; Y. Tayima, E. Kumioka, J. Organomet. Chem. 33, 1689 (1968).
- [5] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, Angew. Chem. 80, 1034 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 942 (1968); J. Morrison et al., J. Am. Chem. Soc. 93, 1301 (1971).
- [6] T. Hayashi, M. Tanaka, J. Ogata, Tetrahedron Lett. 1977, 295; G. Consiglio, P. Pino, Isr. J. Chem. 15, 221 (1976/77); G. Consiglio, W. Arber, P. Pino, Chim. Ind. (Milano) 60, 396 (1978).
- [7] S. Couturier, B. Gautheron, J. Organomet. Chem. 157, C 61 (1978).

## Carbonsäure-isopropylester – eine neue Klasse von Insektenpheromonen

Von Wittko Francke, A. R. Levinson, T.-L. Jen und H. Z. Levinson<sup>[\*]</sup>

Der Speckkäfer *Dermestes maculatus* (Deg.), der sich im Larven- sowie Imaginalstadium von tierischen Geweben und Tierprodukten ernährt, verursacht erheblichen Schaden an Lagergütern<sup>[1]</sup>. Als Grundlage für eine biotechnische Schädlingsbekämpfung identifizierten wir das Pheromonbukett dieser Käfer (siehe Tabelle 1).

Geschlechtsreife Männchen produzieren in einer bei Weibchen fehlenden exokrinen Hinterleibsdüse eine Reihe geschlechtsspezifischer, flüchtiger Verbindungen mit hoher Lockstoffaktivität<sup>[2]</sup>. GC-MS-Untersuchungen von Pentanextrakten<sup>[3]</sup> präparierter Drüsen befaßten sich zunächst mit einer Gruppe von vier eng verwandten Substanzen. Die leichtest flüchtige Komponente dieser Gruppe hatte mit  $M_r = 242$  ein um zwei Einheiten höheres Molekulargewicht als die drei anderen Verbindungen, die bei katalytischer Hydrierung in eben diese überführt wurden.

Im Massenspektrum dieser Substanz wiesen die Ionen bei  $m/e = 102$  (14%) und 115 (11.5%) als Produkte einer McLaf-

ferty-Umlagerung in Verbindung mit intensiven Bruchstücken bei  $M^+ - 41$  (22%) und  $M^+ - 42$  (28.5%) auf den Propylester einer Carbonsäure mit 12 Kohlenstoffatomen hin<sup>[4]</sup>. In der Tat hatte Laurinsäure-isopropylester die gleiche gaschromatographische Retentionszeit wie das Naturprodukt bei übereinstimmendem Massenspektrum.

Damit war zugleich bewiesen, daß es sich bei den übrigen drei Komponenten um unverzweigte Dodecensäure-isopropylester handelt. Die Hauptkomponente wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt<sup>[5]</sup> und ergab bei der Mikrozonolyse Heptanal als Hauptprodukt; synthetischer Z-5-Dodecensäure-isopropylester erwies sich als identisch mit dem Naturstoff. Die Identifizierung der beiden übrigen Verbindungen der Masse 240 als Z-7- und Z-9-Dodecensäure-isopropylester gelang durch Vergleich ihrer gaschromatographischen Retentionszeiten und Massenspektren<sup>[6]</sup> mit den Werten der aus den entsprechenden Alkenolen<sup>[7]</sup> durch Oxidation und Veresterung dargestellten authentischen Verbindungen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Quantitative Zusammensetzung des Isopropylester-Pheromonbuketts männlicher Speckkäfer *Dermestes maculatus* (Deg.). Die Mengenangaben beziehen sich auf ein Individuum (insgesamt ca. 0.9 µg).

Carbonsäure	Typ	Menge [ng]
Laurinsäure	C <sub>12</sub>	2.5
Z-5-Dodecensäure	Z-5-C <sub>12</sub>	300
Z-7-Dodecensäure	Z-7-C <sub>12</sub>	1
Lauroleinsäure	Z-9-C <sub>12</sub>	ca. 0.1
Myristinsäure	C <sub>14</sub>	25
Z-5-Tetradecensäure	Z-5-C <sub>14</sub>	50
Z-7-Tetradecensäure	Z-7-C <sub>14</sub>	100
Myristoleinsäure	Z-9-C <sub>14</sub>	150
Palmitinsäure	C <sub>16</sub>	25
Palmitoleinsäure	Z-9-C <sub>16</sub>	200
Ölsäure	Z-9-C <sub>18</sub>	50

Die Kováts-Indices  $I_{\text{WG11, 150}^\circ\text{C}}$ <sup>[8]</sup> der Isopropylester sämtlicher geradkettiger Dodecensäuren sind in Tabelle 2 zusammengestellt: Indexdifferenzen von einer Einheit lassen sich bei gemeinsamer Injektion und vergleichbarer Konzentration noch unterscheiden; bei geringeren Differenzen muß die Arbeitstemperatur erniedrigt werden. Man erkennt, daß bei stetiger Verschiebung der Doppelbindung von Position 2 nach 11 die zunächst rascher eluierten Z-Verbindungen von den entsprechenden E-Isomeren „überholt“ werden. Z-6- und E-6-Dodecensäure-isopropylester erscheinen gleichzeitig; Z-5-Dodecensäure-isopropylester wird schneller als die anderen ungesättigten Ester eluiert.

Tabelle 2. Kováts-Indices (I) [8] unverzweigter Dodecensäure-isopropylester auf WG 11 bei 150°C.

Subst.	I	Subst.	I	Subst.	I	Subst.	I
ges.	1841	E-5	1867	E-8	1876.5	11	1893
Z-5	1859	Z-6	1872	Z-3	1877	Z-9	1894
Z-4	1862	E-6	1872	E-9	1884.5	E-10	1906
Z-2	1864	E-7	1874	Z-8	1885	Z-10	1926
E-4	1866	Z-7	1876	E-3	1885.5	E-2	1970

Vier weitere geschlechtsspezifische Substanzen in den Drüsen der Speckkäfer-Männchen enthielten jeweils zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen mehr als die bereits identifizierten Verbindungen. Gaschromatographische Retentionszeiten und Massenspektren<sup>[6]</sup> stimmten mit synthetischen Proben von Myristinsäure- sowie Z-5-, Z-7- und Z-9-Tetradecensäure-isopropylester überein.

In gleicher Weise wurden darüber hinaus die Isopropylester der Palmitin-, Palmitolein- und Ölsäure als männchen-

[\*] Dr. W. Francke [\*]  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. A. R. Levinson, Dr. T.-L. Jen, Prof. Dr. H. Z. Levinson  
Max-Planck-Institut für Verhaltensphysiologie  
D-8131 Seewiesen

[\*] Korrespondenzautor.