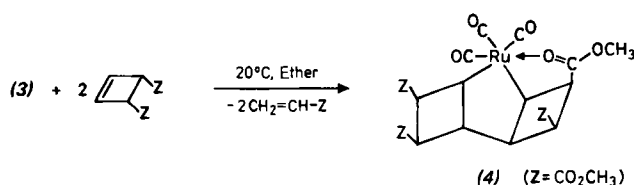
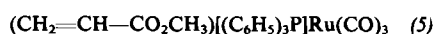


wird. Rückschlüsse auf die Umwandlungsschritte und die relativen Konzentrationen der Spezies sind uns noch nicht möglich, da die Veränderungen des Spektrums innerhalb des uns zugänglichen Temperaturbereichs (bis -90°C bei 270 MHz) noch nicht abgeschlossen sind. Die temperaturabhängigen Veränderungen in ^{13}C -NMR-Spektrum sind in Einklang mit denen im ^1H -NMR-Spektrum, bieten aber keine zusätzlichen Informationen. Eine Umwandlung des einen Systems in das andere erfordert die Lösung einer Metall-Olefin-Bindung. Ein solcher Prozeß müßte, falls er rasch genug abläuft, zur Koaleszenz der beiden bei Raumtemperatur vorliegenden Signalsätze führen. Dies ist jedoch bis $+50^{\circ}\text{C}$ nicht erkennbar; oberhalb dieser Temperatur beginnt die Probe sich zu zersetzen. Eine langsame Isomerisierung dieser Art, wie sie bei der analogen Eisenverbindung bei ca. 0°C stattfindet^[1a], kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Für eine Verknüpfung der Acrylsäuremethylester-Liganden von (3) zu einem Carbonylruthenacyclopentan-Derivat, die über die unsubstituierten β -C-Atome erfolgen sollte^[5], gibt es noch keinen Hinweis. Setzt man (3) jedoch mit überschüssigem 3-Cyclobuten-*cis*-1,2-dicarbonsäuredimethylester um, so werden beide Acrylsäuremethylester-Liganden verdrängt, und man erhält unter Verknüpfung der neu eingetretenen Olefine den Tricarbonyl-6-ruthenatricyclo[5.2.0.0^{2,5}]nonan-Komplex (4)^[6]. Die strukturelle Analo-



gie zwischen (4) und der entsprechenden Eisenverbindung^[1b] ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[7a] sichergestellt worden. Die für die „end-on“ koordinierte Estergruppe charakteristische Schwingung^[1b] erscheint im IR-Spektrum^[6] von (4) bei 1629 cm^{-1} .



Mit Triphenylphosphan reagiert (3) bei 0°C zu $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})\text{tricarbonyl}(\text{triphenylphosphan})\text{ruthenium}$ (5)^[6], als Nebenprodukt entsteht auch etwas Tricarbonylbis(triphenylphosphan)ruthenium, dessen Anteil mit steigender Reaktionstemperatur deutlich zunimmt. Der n -Donorligand verdrängt also den Acrylsäuremethylester statt, wie angestrebt, die Verknüpfung zum Ruthenacyclopentan-Komplex zu induzieren. Nach dem IR-Spektrum^[6] von (5) liegen mehrere (vermutlich drei) Spezies in Lösung vor. Das Olefin sollte eine äquatoriale Position in der trigonalen Bipyramide einnehmen; der Phosphorligand könnte – wie bei verwandten Eisenverbindungen – axial^[1a,7b,7c] oder äquatorial^[7c] koordiniert sein. Die bei variabler Temperatur aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren^[3b] lassen auf ein fluktuierendes Verhalten von (5) schließen, bedingt durch Rotation des Olefins (vgl. ^[8]) und/oder Platzwechsel des Phosphorliganden (vgl. ^[7c]). Diese Befunde müssen jedoch noch durch ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren ergänzt und bestätigt werden.

Als weitere Verbindung dieser Reihe ist Tricarbonylbis(η^2 -fumarsäuredimethylester)ruthenium^[3b] kristallographisch untersucht worden^[9]. Die Struktur entspricht – bis auf die zusätzlichen Estergruppen – derjenigen von (3).

Arbeitsvorschrift

1.95 g (3.05 mmol) (2) und 7.87 g (91.5 mmol) Acrylsäuremethylester werden in 250 cm^3 Pentan unter Ar in einer

Tauchlampenapparatur (Solidexglas, $\lambda \approx 280\text{ nm}$) bei $\approx 10^{\circ}\text{C}$ mit dem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W belichtet. Nachdem (2) vollständig in Lösung gegangen ist und die Lösung sich bald darauf entfärbt hat (1–2 h), wird die Bestrahlung ca. 6 h fortgesetzt. Die Lösung wird, falls erforderlich, filtriert und auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Bei -80°C kristallisiert (3) aus; die Kristalle werden durch inverse Filtration von der Mutterlauge befreit und anschließend im Vakuum bei ca. -30°C getrocknet. Ausbeute 1.99 g (3) (61%), $\text{Fp} = 36\text{--}38^{\circ}\text{C}$.

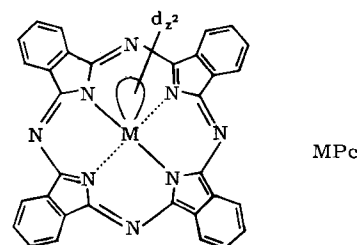
Eingegangen am 28. August 1980 [Z 755]

- [1] a) F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86, 558 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 534 (1974); b) B. E. Foulger, F.-W. Grevels, D. Hess, E. A. Koerner von Gustorf, J. Leitch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1451.
- [2] a) F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* 67, C75 (1974); c) L. Kruczynski, J. L. Martin, J. Takats, *ibid.* 80, C9 (1974).
- [3] a) R. G. Austin, R. S. Paonessa, P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Adv. Chem. Ser.* 168, 189 (1978); b) F.-W. Grevels, J. G. A. Reuvers, J. Takats, unveröffentlicht.
- [4] a) F.-W. Grevels, K. Schneider, C. Krüger, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B* 35, 360 (1980); b) L.-K. Liu, C. Krüger, unveröffentlicht.
- [5] A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2952 (1980).
- [6] (4): $\text{Fp} = 126\text{--}130^{\circ}\text{C}$ (Zers.); IR (*n*-Hexan): Metallcarbonyl-Bereich: $\tilde{\nu} = 2080, 2015, 1980.5\text{ cm}^{-1}$; Estercarbonyl-Bereich: $\tilde{\nu} = 1749, 1736.5, 1629\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.19, 3.28, 3.40, 3.42$ (4 CH_3), 2.8–3.8 (8 H). Das Massenspektrum zeigt das Molekülion und den sukzessiven Verlust von 3 CO ($m/e = 526, 498, 470, 442$; ^{102}Ru). – (5): $\text{Fp} = 107\text{--}109^{\circ}\text{C}$ (Zers.); IR (*n*-Hexan): Metallcarbonyl-Bereich: $\tilde{\nu} = 2083\text{ m}, 2067\text{ m}, 2058\text{ w}, 2007\text{ sst}, 1968\text{ st}, \text{br cm}^{-1}$; Estercarbonyl-Bereich: $\tilde{\nu} = 1714\text{--}1702\text{ br cm}^{-1}$.
- [7] a) C. Krüger, Y.-H. Tsay, persönliche Mitteilung; b) *Cryst. Struct. Commun.* 5, 219 (1976); c) J. A. Osborn, J. Takats et al., noch unveröffentlicht.
- [8] a) L. Kruczynski, L. K. K. LiShingMan, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4006 (1974); b) S. T. Wilson, N. J. Coville, J. R. Shapley, J. A. Osborn, *ibid.* 96, 4038 (1974).
- [9] C. Krüger, G. Wolmershäuser, persönliche Mitteilung.

Stabile Metall-phthalocyanine als vergiftungsresistente Katalysatoren in der homogenen Katalyse: Reduktion organischer Verbindungen mit NaBH_4 ^[**]

Von Heiner Eckert und Yvonne Kiesel^[*]

Übergangsmetall-phthalocyanine (MPc) zeichnen sich durch extreme thermische und chemische Stabilität aus, so daß einige von ihnen als blaue Farbstoffe Verwendung finden^[1]. Sie können im d_{z^2} -Orbital des Zentralatoms M Elektronen reversibel aufnehmen^[2]; dies prädestiniert sie –



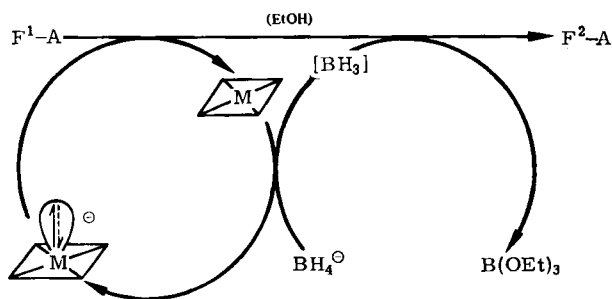
in Verbindung mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie NaBH_4 – als Reduktionskatalysatoren^[3]. Die Anionen $[\text{MPc}]^{\ominus}$ der unlöslichen Metallphthalocyanine sind in pola-

[*] Dr. H. Eckert, Y. Kiesel

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

ren organischen Solventien löslich^[2]. Wir berichteten kürzlich über die Verwendung des Cobalt(II)-phthalocyanin-Anions zur selektiven Reduktion von Nitroverbindungen^[4] und zur Abspaltung von β -Halogenalkyl-Schutzgruppen^[3]. NaBH_4 -Reduktionen^[5] von Nitro-^[5a-c], Cyan-^[5a] und Carbamoylgruppen^[5a] sowie von aktivierten CC-Doppelbindungen^[5b,d] unter Zusatz von Übergangsmetallsalzen^[5a,c] oder katalysiert durch strukturähnliches, jedoch sehr teures Vitamin B_{12} ^[5d] oder zersetzliches „Cobaloxim“^[5b,d] wurden ebenfalls beschrieben. Olefine und Nitrile wurden Vitamin B_{12} -katalysiert mit Zink in Säure reduziert^[6].



$\text{F}^1\text{-A}$ und $\text{F}^2\text{-A}$ siehe Tabelle 1; $\text{M} = \text{VO}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Pd}$

Aliphatische und aromatische Nitro- und Nitroso-Verbindungen sowie Oxime, Schiff-Basen und Nitrile lassen sich homogenkatalysiert mit $[\text{MPC}]^-$ durch NaBH_4 unter milden alkalischen Bedingungen in protonischen Solventien (wie Alkoholen) bei 20–25 °C zu den entsprechenden Aminen reduzieren. CC-Doppelbindungen werden dabei hydriert und Halogenide zum Kohlenwasserstoff reduziert. Arene, aromatische Halogenide, Carbonsäureester und -amide werden nicht angegriffen. Die gleichzeitige Reduktion mehrerer funktioneller Gruppen ist ebenfalls möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen in der Reihenfolge $\text{C}=\text{C} \approx \text{Hal} \approx \text{NO}_2 \approx \text{NO} > \text{C}=\text{NOH} \approx \text{C}=\text{N}-\text{R} > \text{CN}$ stufenweise ab; die Reaktionszeiten betragen < 30 min bis 200 h. So können unter kinetischer Kontrolle reduzierbare Gruppen selektiv nacheinander reduziert werden, z. B. ein Nitro-nitril zum

Amino-nitril oder ein α,β -ungesättigtes zum gesättigten Nitril (Tabelle 1).

Die Katalysatoren werden in einer Konzentration bis zu 0.001 M verwendet; sie ändern in reduzierter, löslicher Form ($[\text{MPC}]^-$) ihre Farbe (Tabelle 2), wodurch der Ablauf der Reduktion verfolgt werden kann. Nach der Reaktion (im nicht reduzierenden Milieu) wird der Katalysator MPC quantitativ zurückerhalten; ohne weitere Behandlung kann er erneut zur Reduktion benutzt werden.

Tabelle 2. $[\text{MPC}]^-$ -katalysierte Reduktion von *p*-Chlornitrobenzol mit NaBH_4 in EtOH bei 20–25 °C. Edukt-Konz. 0.2 M; NaBH_4 -Konz. 1.4 M; MPC-Konz. 0.02 M.

M in MPC	Farbe von $[\text{MPC}]^-$ [a]	<i>t</i> [h]	Ausb. an <i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl [%]
$\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$		2	48
$\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$	lila	23	91
Mn^{II}	dunkelgrün	2	85
Fe^{II}		3	74
Fe^{II}	weinrot	96	89
Co^{II}		2	81
Co^{II} [b]		71	74
Co^{II} [c]	tief gelbgrün	3	26
Co^{II} [c]		70	76
Pd^{II}		2	80
Pd^{II}	schwarz [d]	120	98
Vitamin B_{12b}		2	34
Vitamin B_{12b}	blaugrün [e]	20	64

[a] 1–15 min nach dem Zusammengeben von NaBH_4 und MPC in Lösung. [b] NaBH_4 -Konz. 0.4 M. [c] CoPC-Konz. 0.002 M. [d] Farbe der schwerlöslichen Kristalle. [e] Farbe der Lösung von Vitamin B_{12b} .

Starke Katalysatorgifte^[7] wie divalente S-Verbindungen (β -Naphthalinethiol, 1-Octanthiol), Cyanid- oder Iodid-Ionen im zehnfachen molaren Überschuß (bezogen auf den Katalysator; äquimolar bezogen auf das Edukt) beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion nicht oder nur geringfügig. Dies drückt sich in den nahezu gleichen Ausbeuten an Produkt bei Reaktionen mit und ohne Katalysatorgift aus (Tabelle 3). Diese Resistenz ist besonders stark ausge-

Tabelle 1. $[\text{CoPC}]^-$ -katalysierte Reduktion organischer Verbindungen mit NaBH_4 in EtOH bei 20 °C. Edukt-Konz. 0.2 M; NaBH_4 -Konz. 1.4 M; CoPC-Konz. 0.02 M.

Edukt $\text{F}^1\text{-A}$	<i>t</i> [h]	Produkt $\text{F}^2\text{-A}$	Ausb. [%]
<i>n</i> -C ₃ H ₇ -NO ₂	189	<i>n</i> -C ₃ H ₇ -NH ₂	76
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	21	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃	88
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	2–168	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	81–96
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CN	6	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CN	85
2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -Cl	214	2,4-(NH ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -Cl	79
R-NO ₂ [a]	2.5	R-NH ₂ [a]	93
<i>p</i> -NO-C ₆ H ₄ -Cl	94	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	95
C ₆ H ₅ -CH=NOH	47	C ₆ H ₅ -CH ₂ -NH ₂	80
C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)-CH=NOH	48	C ₆ H ₅ -CH(CH ₃)-CH ₂ -NH ₂	73
<i>c</i> -C ₆ H ₁₀ =NOH	48	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ -NH ₂	78
C ₆ H ₅ -CH=N- <i>i</i> -C ₃ H ₇	72	C ₆ H ₅ -CH ₂ -NH- <i>i</i> -C ₃ H ₇	92
C ₆ H ₅ -CN	168	C ₆ H ₅ -CH ₂ -NH ₂	53
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CN	137	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	63
NC-(CH ₂) ₄ -CN	188	NH ₂ -(CH ₂) ₄ -NH ₂ [b]	27
C ₈ H ₁₇ -CH=CH-C ₇ H ₁₄ -CO ₂ Et	40 [c]	C ₈ H ₁₇ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ Et	100
C ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ Et	0.5	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ Et	98
(CH ₃) ₂ C=CH-CO-NH ₂	165	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -CO-NH ₂	80
C ₆ H ₅ -CH=CH-CN	1	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CN	82
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ -Br	21	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	97
2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -CH ₂ Cl	2	1,2,4-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₃	63
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -CO-CH ₃	48	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -CH(OH)-CH ₃	79
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CN	156	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	77
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -CH=CH-CO ₂ Et	120	<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ Et	64

[a] R = 2-Acetamino-4-methoxy-5-methoxycarbonylphenyl. [b] Isoliert als *N,N'*-Dibenzoyl-Derivat. [c] 3 h bei 50 °C.

