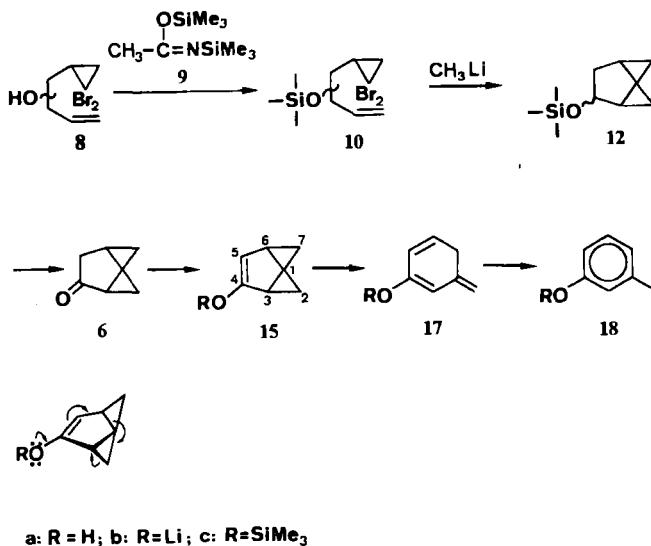


ringe thermische Stabilität von **6** [$t_{1/2}$ (40°C in CCl_4) ca. 11 h] erforderte, die Umwandlung **6** → **1** unterhalb 25°C zu versuchen. Nach der Methode von Ireland et al.^[14a] wurde **6** sukzessive mit Lithiumdiisopropylamid (−78°C), Chlорodiethylphosphat und Lithium in Ammoniak umgesetzt. Neben Toluol wurde 1-Methyl-1,4-cyclohexadien, das Produkt der Birch-Reduktion von Toluol isoliert. Für die Toluolbildung bleibt die Reihenfolge von Substitution, Umlagerung



gerung, Reduktion und Aromatisierung offen. Zusatz von Wasser bei −20°C zum Enolat **15b** oder zum bereits umgelagerten **17b** ergab *m*-Kresol **18a**. Durch Umsetzung von **6** mit Triethylamin bei 0°C und Zugabe von Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylether gelang es, den bereits umgelagerten Silylether **17c** ^1H -NMR-spektroskopisch nachzuweisen; dabei ließ sich die zeitliche Abnahme von **17c** auf Kosten des durch Aromatisierung entstehenden **18c** verfolgen. Die Bildung von **18a** und **18c** ist im Einklang mit einer Retro-Diels-Alder-Reaktion^[19] von **15a** bzw. **15c** oder mit deren Zerfall über Diradikale als Zwischenstufen unter Bruch der Bindungen C2–C3 und/oder C1–C6. *p*-Kresol bzw. *p*-Kresol-trimethylsilylether konnten nicht nachgewiesen werden. Diese Verbindungen sollten durch Bruch der Bindungen C1–C3 und/oder C6–C7 in **15a** bzw. **15c** und nachfolgende Aromatisierung entstehen.

Die alleinige Bildung von **18a** bzw. **18c** kann durch Wechselwirkung zwischen der Bindung C2–C3 und der OR-Funktion bedingt sein. Ebenso könnte sich **15** in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ausschließlich in das thermodynamisch stabilere **17** umlagern, aus dem **18** entsteht.

Eingegangen am 6. Juni,
in veränderter Fassung am 14. September 1983 [Z 411]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1241–1255

- [1] U. H. Brinker, G. Wilk, K. Gomann, *Angew. Chem.* **95** (1983) 892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 11; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1228.
- [2] a) U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 396; b) I. Fleischhauer, U. H. Brinker, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3205.
- [8] a) W. Kirmse: *Carbene Chemistry*. 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; b) W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Bd. I, Academic Press, New York 1977.
- [14] a) R. E. Ireland, G. Pfister, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2145.
- [19] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.

Reaktionssteuerung durch Katalysatoren mit einstellbarer Spezifität:

Stabiles Palladium-phthalocyanin als Hydrierkatalysator mit drei Katalysemustern**

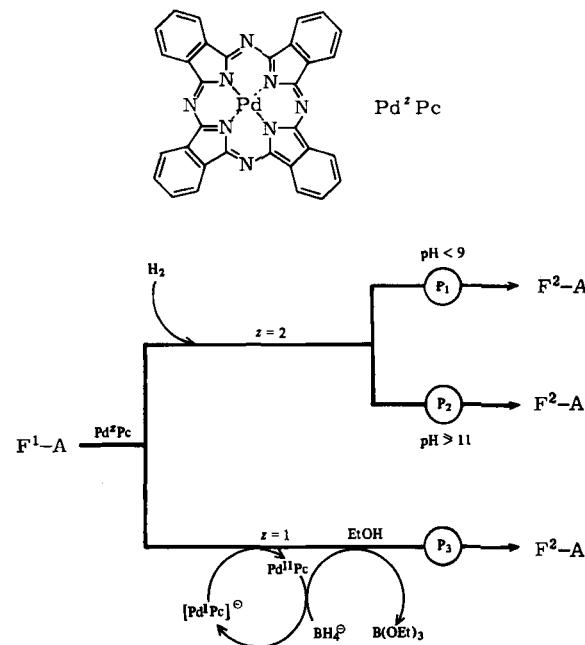
Von Heiner Eckert*, Gudrun Fabry, Yvonne Kiesel, Gabriele Raudaschl und Christoph Seidel

Der Wunsch der Chemiker, Reaktionen gezielt steuern zu können^[1], ließe sich durch einen Katalysator mit einstellbarer Spezifität erfüllen. Die Spezifität eines Metallkomplex-Katalysators ist von inneren und äußeren Parametern (Metall und dessen Wertigkeit z , Art des Ligandenfeldes etc.^[3] bzw. Trägermaterial, Reaktionsmedium und -bedingungen, Verweilzeit etc.) des Katalysators sowie vom spezifischen Katalysemuster P_i abhängig. Die üblichen Methoden zur Erzielung einer bestimmten Spezifität sind entweder irreversibel (z. B. "Modifizierung" des Katalysators durch partielle Giftung oder spezielle Trägermaterialien) oder führen zu keinem signifikanten Katalysemuster (z. B. die kinetische Steuerung über die Verweilzeit)^[2]; in beiden Fällen kann nur ein ganz bestimmter Reaktions- typ katalysiert werden.

Ist dagegen die Variation der inneren und äußeren Parameter reversibel und verursacht diese Variation spezifische Katalysemuster (P_1 , P_2 , P_3 ... P_n), so können mit einem Katalysator verschiedene Reaktionen katalysiert werden, eventuell sogar mehrere sukzessive Schritte einer mehrstufigen Reaktion.

Beim thermisch, chemisch und photochemisch stabilen Palladium-phthalocyanin $\text{Pd}^{\text{z}}\text{Pc}$ können drei Katalysemuster eingestellt werden (Schema 1 und Tabelle 1).

Nach Katalysemuster P_1 lassen sich mit H_2 am blauen $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pc}$ ($z=2$) bei $\text{pH} < 9$ CC- und CN-Doppelbindungen sowie aromatische Aldehyde und Nitroverbindungen hy-



Schema 1. Reaktionssteuerung durch gezielte Einstellung der Spezifität des Katalysators $\text{Pd}^{\text{z}}\text{Pc}$ mit den Katalysemustern P_1 – P_3 . F = funktionelle Gruppe, A = Alkyl- oder Arylrest (siehe auch Tabelle 1).

- [*] Dr. H. Eckert, G. Fabry, G. Raudaschl, C. Seidel, Y. Kiesel
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- [**] 3. Mitteilung über Metall-phthalocyanin-Katalysatoren. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [3a].

Tabelle 1. Katalysemuster P_i des Katalysators $Pd^{II}Pc$ bei Umwandlungen $A \rightarrow F^1 \rightarrow A \rightarrow F^2$ in Abhängigkeit von der Wertigkeit z und dem pH-Wert (siehe Schema 1).

F^1	A	$z=2$ pH < 9 P_1	$z=2$ pH > 11 P_2	$z=1$ P_3	F^2
$C=C, C=N$	Alkyl, Aryl	+	+	+	$CH-CH, CH-NH$
$NO_2, CH-O$	Aryl	+	+	+	$NH_2, CH_3 (P_3: CH_2OH)$
$NO_2, CH-O, Hal$	Alkyl	-	-	+	NH_2, CH_2OH, H
Hal	Aryl	-	+	-	H
$C=O, COCl, C=N$	Alkyl, Aryl	-	-	+	$CHOH, CH_2OH, CH_2NH_2$
CO_2-CH_2-Ph	Alkyl, Aryl	+	+	-	CO_2H
$X-CH_2-Ph$ ($X = O, N, CON-$)	Alkyl, Aryl	-	-	-	F^1
$CO_2R, CONR_2$					

drieren; auch Benzylester lassen sich hydrogenolytisch spalten; bei $pH > 11$ lassen sich Hydrierungen nach P_2 durchführen; es werden die gleichen Reaktionen katalysiert wie bei P_1 , hinzu kommt die selektive Dehalogenierung von Arylhalogeniden. Wertigkeitsänderung nach $z=1$ durch Zugabe von $NaBH_4$ bewirkt die Katalyse am schwarzen $[Pd^{II}Pc]^0$ nach P_3 [3a]. Dabei können CC- und CN-Doppelbindungen (Olefine, Enamine und Azomethine), aliphatische und aromatische Aldehyde, Ketone, Acylchloride, Nitrile und Nitroverbindungen sowie aliphatische Halogenide mit guten Ausbeuten reduziert und $O-\beta$ -Halogenalkyl-Gruppen reduktiv fragmentiert werden. Arylhalogenide bleiben intakt und Benzylgruppen werden nicht reduktiv angegriffen. Die Veränderungen des Katalysemusters sind reversibel: Durch oxidative Acidolyse des Hydrids und entsprechende pH-Einstellung gelangt man wieder zu P_1 oder P_2 .

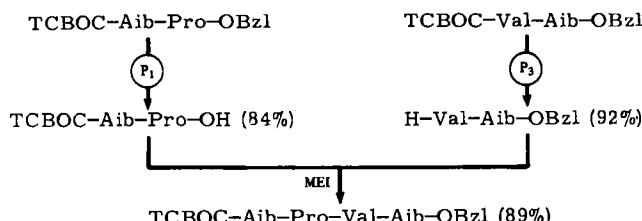
Wenn man die spezifischen Katalysemuster P_i zur Charakterisierung der Vielfalt der Einstellmöglichkeiten der Katalysatorspezifität heranzieht, so kann man die Summe der Katalysemuster P_i als *Wirkungsspezifität S* definieren.

$$S = \sum_{i=1}^n P_i; \quad i = 1, 2, 3 \dots n$$

Für $Pd^{II}Pc$ ist danach $S=3$.

Die Katalysen am ungeladenen $Pd^{II}Pc$ setzen ein π -elektronenreiches System im Substrat voraus. Dagegen katalysiert das nucleophile $[Pd^{II}Pc]^0$ -Anion Reaktionen am elektrophilen Zentrum eines Substrats. Demzufolge sind auch die Katalysemuster P_1-P_3 bezüglich bestimmter Reaktionen invers zueinander.

Die Möglichkeiten zur Reaktionssteuerung bei mehrstufigen Synthesen sollen an der Teilsequenz 13-16 TCBOC-Aib-Pro-Val-Aib-OBzI^[7a] des Peptidantibiotikums Alamethicin^[9] veranschaulicht werden (siehe Schema 2). Während nach P_1 der Benzylrest unter Erhaltung des TCBOC-Restes selektiv abgespalten wird, lässt sich der TCBOC-Rest nach P_3 (inverse Selektivität) entfernen; dabei bleibt der Benzylrest intakt.



Schema 2. Reaktionssteuerung durch den Katalysator $Pd^{II}Pc$ bei der Synthese der Teilsequenz des Alamethicins [7, 9].

Bei keinem Versuch konnte eine Selbstentzündung des Systems $Pd^{II}Pc/H_2/Solvans$ an Luft beobachtet werden. Der Katalysator $Pd^{II}Pc$ kann quantitativ zurückgewonnen und ohne weitere Behandlung erneut verwendet werden.

Eingegangen am 23. Dezember 1982,
ergänzt am 7. September 1983 [Z 230]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1291-1314

- [1] a) P. Heimbach, J. Kluth, H. Schenkluhn, *Kontakte 1982*, 3.
- [2] a) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta 50* (1981) 11; b) L. Cerveny, V. Ruzicka, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 503.
- [3] a) H. Eckert, Y. Kiesel, *Angew. Chem. 93* (1981) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 473; b) H. Eckert, Y. Kiesel, *Synthesis 1980*, 947; c) R. Scheffold, E. Amble, *Angew. Chem. 92* (1980) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 629; e) A. Fischli, *Helv. Chim. Acta 65* (1982) 1167, zit. Lit.; m) Y. Ohgo, S. Takeuchi, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 283.
- [7] a) TCBOC = 2,2,2-Trichlor-*tert*-butyloxycarbonyl [7b]; Aib = 2-Aminoiso-buttersäure; Pro = Prolin; Val = Valin; BzI = Benzyl; MEI = 2-Morpholinoethylisocyanid [7c]; b) H. Eckert, M. Listl, I. Ugi, *Angew. Chem. 90* (1978) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 361; c) H. Aigner, G. Koch, D. Marquarding in W. Voelter, E. Wünsch, Y. Ovchinnikov: *Chem. Pept. Proteins, Proc. USSR-FRG Symp. 3rd*, 1980, de Gruyter, Berlin 1982, S. 209.
- [9] a) H. Eckert, D. Marquarding, unveröffentlicht; b) G. D. Smith, V. Z. Pletnev, W. L. Duax, T. M. Balasubramanian, H. E. Bosshard, E. W. Czerwinski, N. E. Kendrick, F. S. Mathews, G. R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1493.

Eine Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung**

Von Hartmut Klusik und Armin Berndt*

Mit dem 2,4-Diboramethylencyclopropan [Boriran-2-ylidenboran (2)] 3 stellen wir die erste C=B-Bindung vor. Die Verbindung 3 entsteht bei der Reaktion von 1,1-Bis(*tert*-butylchlorboryl)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethen 1^[1] mit K/Na-Legierung in siedendem Pentan (Ausbeute 60%).

Die Struktur von 3 ergibt sich aus 1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren^[2]. Für die beiden C-Atome des C_2B_2 -Gerüsts erscheinen unterhalb $-40^\circ C$ Signale bei $\delta = 115.2$ und 25.0 im Bereich von sp^2 - bzw. sp^3 -C-Atomen; beide Signale zeigen die für an Bor gebundene C-Atome charakteristische Verbreiterung. Daher ist die Struktur eines 2,3-Di-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, H. Klusik
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. P. H. M. Budzelaar und Dr. S. M. van der Kerk, Utrecht, für den ersten, entscheidenden Hinweis auf die Struktur der Verbindung 3, Prof. K. Dehnicke, Marburg, und Prof. P. v. R. Schleyer, Erlangen, für Diskussionsbeiträge.