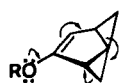
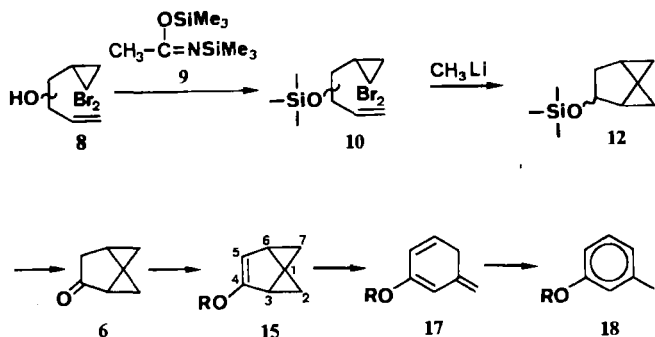


ringe thermische Stabilität von **6** [$t_{1/2}$ (40°C in CCl₄) ca. 11 h] erforderte, die Umwandlung **6** → **1** unterhalb 25°C zu versuchen. Nach der Methode von Ireland et al.^[14a] wurde **6** sukzessive mit Lithiumdiisopropylamid (–78°C), Chlodiethylphosphat und Lithium in Ammoniak umgesetzt. Neben Toluol wurde 1-Methyl-1,4-cyclohexadien, das Produkt der Birch-Reduktion von Toluol isoliert. Für die Toluolbildung bleibt die Reihenfolge von Substitution, Umla-



a: R = H; b: R = Li; c: R = SiMe₃

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. 1, 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 Katalysatemustern**

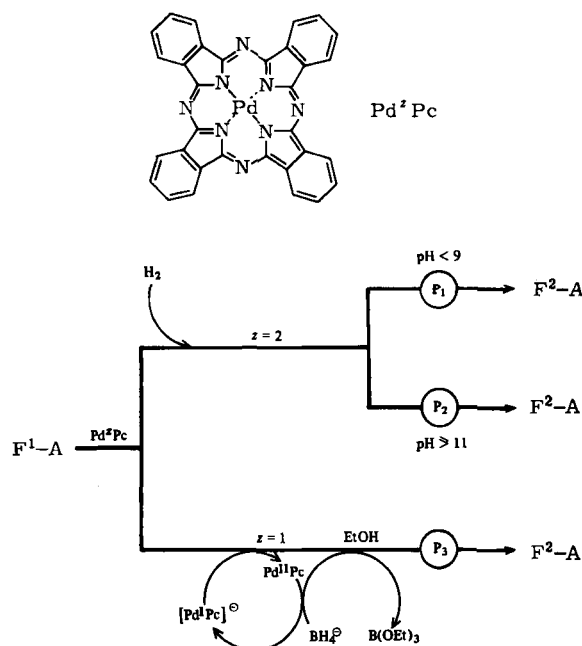
Von Heiner Eckert*, Gudrun Fabry, Yvonne Kiesel, Gabriele Raudaschl und Christopf Seidel

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 Katalysatemuster *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 Katalysatemuster (z. B. die kinetische Steuerung über die Verweilzeit)^[2]; in beiden Fällen kann nur ein ganz bestimmter Reaktionstyp katalysiert werden.

Ist dagegen die Variation der inneren und äußeren Parameter reversibel und verursacht diese Variation spezifische Katalysatemuster (*P₁*, *P₂*, *P₃*... *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 Pd^zPc können drei Katalysatemuster eingestellt werden (Schema 1 und Tabelle 1).

Nach Katalysatemuster *P₁* lassen sich mit H₂ am blauen Pd^{II}Pc (*z* = 2) bei pH < 9 CC- und CN-Doppelbindungen sowie aromatische Aldehyde und Nitroverbindungen hy-



Schema 1. Reaktionssteuerung durch gezielte Einstellung der Spezifität des Katalysators Pd^zPc mit den Katalysatemustern *P₁*–*P₃*. 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. Katalysmuster 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 ₂ , CH-NH
NO ₂ , CH=O	Aryl	+	+	+	NH ₂ , CH ₃ (P_3 : CH ₂ OH)
NO ₂ , CH=O, Hal	Alkyl	-	-	+	NH ₂ , CH ₂ OH, H
Hal	Aryl	-	+	-	H
C=O, COCl, C=N	Alkyl, Aryl	-	-	+	CHOH, CH ₂ OH, CH ₂ NH ₂
CO ₂ -CH ₂ -Ph	Alkyl, Aryl	+	+	-	CO ₂ H
X-CH ₂ -Ph (X = O-, N-, CON-)	Alkyl, Aryl	-	-	-	F^1
CO ₂ R, 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 $[Pd^I Pc]^0$ 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 - β -Halogenalkyl-Gruppen reaktiv fragmentiert werden. Arylhalogenide bleiben intakt und Benzylgruppen werden nicht reaktiv angegriffen. Die Veränderungen des Katalysmusters sind reversibel: Durch oxidative Acidolyse des Hydrids und entsprechende pH-Einstellung gelangt man wieder zu P_1 oder P_2 .

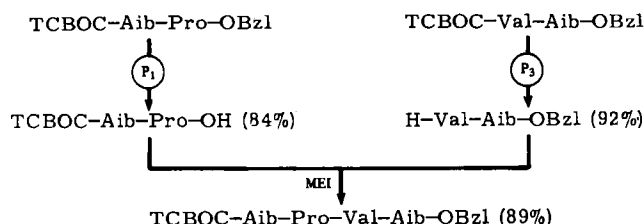
Wenn man die spezifischen Katalysmuster P_i zur Charakterisierung der Vielfalt der Einstellmöglichkeiten der Katalysatorspezifität heranzieht, so kann man die Summe der Katalysmuster P_i als *Wirkungsspezifität* S definieren.

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

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 $[Pd^I Pc]^0$ -Anion Reaktionen am elektrophilen Zentrum eines Substrats. Demzufolge sind auch die Katalysmuster 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-OBzl^[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 $Pd^{II}Pc/H_2/Solvens$ 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. Cervený, 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*-butoxycarbonyl [7b]; Aib = 2-Aminoisobuttersäure; Pro = Prolin; Val = Valin; Bzl = 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*-butylchloroboryl)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethen 1^[1] mit K/Na-Legierung in siedendem Pentan (Ausbeute 60%).

Die Struktur von 3 ergibt sich aus ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren^[2]. Für die beiden C-Atome des C₂B₂-Gerüsts erscheinen unterhalb -40°C Signale bei $\delta = 115.2$ und 25.0 im Bereich von sp²- bzw. sp³-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.