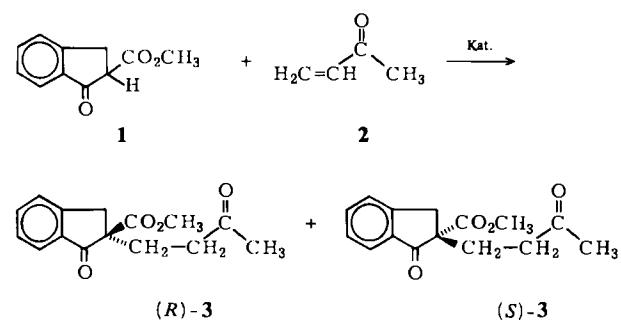


Enantioselektive Michael-Additionen mit optisch aktiven Co^{II}/Diamin-Katalysatoren**

Von Henri Brunner* und Benedikt Hammer

CC-Verknüpfungen durch Michael-Addition werden durch Basen katalysiert^[1]. Optisch aktive Amine^[2] oder optisch aktive Kronenether und Basen^[3] ergeben dabei optische Induktionen unterschiedlichen Ausmaßes. 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen lassen sich präparativ mit α,β -unge-sättigten Systemen in besonders hohen Ausbeuten alkylieren, wenn man anstelle von Basen Übergangsmetall-Katalysatoren wie Ni(acac)₂ einsetzt^[4]. Wir haben mit dem System Co(acac)₂/(nn), (nn)=(+)- oder (-)-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiamin, einen Katalysator für die enantioselektive Addition von Methylvinylketon **2** an cyclische und offenkettige 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen entwickelt. Die optischen Induktionen sind jedoch stark von der Struktur der CH-aktiven Komponente abhängig und erreichen für 1-Oxo-2-indancarbonsäuremethylester **1** 66% ee.



Versetzt man eine rotviolette Lösung von Co(acac)₂ in Toluol mit einem Äquiv. des Liganden (nn), so bildet sich der rote oktaedrische Co^{II}-Komplex [Co(acac)₂(nn)], der massenspektroskopisch als Molekülion (Felddesorption aus Toluol) nachweisbar ist. 3 mol-% dieses Komplexes katalysieren in Toluol die Addition von **2** an **1**. Nach 40 h Rühren bei +20°C erhält man das Michael-Addukt **3** in 79% chemischer Ausbeute mit 21.3% ee. Bei konstanter chemischer Ausbeute steigt die optische Induktion mit abnehmender Temperatur kontinuierlich (Tabelle 1, Nr. 3-9),

Tabelle 1. Co^{II}-katalysierte Michael-Addition von 400 mg (2.1 mmol) 1-Oxo-2-indancarbonsäuremethylester **1** an 0.6 mL (7.4 mmol) Methylvinylketon **2** in 30 mL Toluol.

Nr.	Komplex	Ligand	Molverhältnis 1 : Co : Lig.	Reaktions- bedingungen	3 Ausb. [%]	ee [%]
1	Co(acac) ₂	—	35.4 : 1 : —	+20°C, 40 h	98	—
2	—	(-)-(nn)	21.2 : — : 1	+20°C, 18 h	18	5.8 (<i>R</i>) [a]
3	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	30.2 : 1 : 1.07	+20°C, 40 h	72	21.3 (<i>R</i>) [a]
4	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	27.3 : 1 : 1.01	0°C, 39 h	83	28.2 (<i>R</i>) [a]
5	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	28.5 : 1 : 1.01	-10°C, 40 h	78	34.7 (<i>R</i>) [a]
6	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	16.4 : 1 : 1.02	-20°C, 65 h	74	39.4 (<i>R</i>) [a]
7	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	21.2 : 1 : 0.99	-30°C, 65 h	78	48.5 (<i>R</i>) [a]
8	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	17.9 : 1 : 1.0	-40°C, 62 h	74	56.9 (<i>R</i>) [a]
9	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	21.6 : 1 : 0.99	-50°C, 64 h	50	66 (<i>R</i>) [a]
10	Co(acac) ₂ ((-)-(nn))	—	34.0 : 1 : —	-20°C, 65 h	79	37.2 (<i>S</i>) [a]
11	Co(acac) ₂ ((-)-(nn))	—	36.2 : 1 : —	-40°C, 62 h	74	58.3 (<i>S</i>) [a]
12	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	32.8 : 1 : 3.60	-20°C, 43 h	71	16.6 (<i>R</i>) [a]
13	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	191 [b] : 1 : 1.01	+20°C, 41 h	62	4.5 (<i>S</i>) [c]
14	Co(acac) ₂	(+)-(nn)	145 [b] : 1 : 1.05	0°C, 64 h	46	2.2 (<i>S</i>) [c]

[a] Bezogen auf **3a**, $[\alpha]_{D}^{25} = -77.0$ ($c = 2$, Benzol) [2c]. [b] Substrat α -Methylacetessigsäureethylester. [c] Bezogen auf $[\alpha]_D = -9.6$ ($c = 1.29$, Chloroform) [7].

[*] Prof. Dr. H. Brunner, B. Hammer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

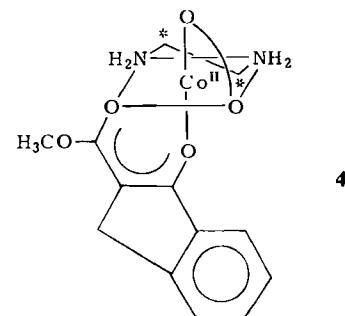
[**] Asymmetrische Katalysen, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 17. Mitteilung: [1].

bis sie bei -50°C (64 h) 66% ee erreicht. Bei noch tieferen Temperaturen wird die Reaktion zu langsam.

Verglichen mit dem Komplex [Co(acac)₂((-)-(nn))] ist das freie Amin (-)-(nn) nur ein wenig effektiver und schwach induzierender Katalysator (Nr. 2). Im Gegensatz zum Komplex, der im Produkt überwiegend die (*S*)-Konfiguration induziert, ergibt das freie Amin bevorzugt (*R*)-Konfiguration. Ein Überschuß an (+)-(nn) (Nr. 12) führt zu einer drastischen Verschlechterung der optischen Induktion (Tabelle 1).

Bei der Umsetzung von Methylvinylketon **2** mit α -Methylacetessigsäureethylester als CH-acider Komponente (Nr. 13, 14) erhält man mit dem Katalysatorsystem Co(acac)₂((nn)) bei Raumtemperatur 4.5% ee (0°C: 2.2% ee). Wegen der destillativen Aufarbeitung sind die chemischen Ausbeuten an Michael-Addukt aus α -Methylacetessigsäureethylester und **2** etwas geringer als für **3**, das nach dem Einengen durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure und Chromatographie (Silicagel) vom Katalysator getrennt wird.

Die (*S,S*)-Konfiguration des Liganden (+)-(nn)^[5] hat für den Co(nn)-Fünfring λ -Konformation zur Folge, wie in **4** angedeutet. Zwei 1-Oxo-2-indancarbonsäuremethylester-anionen und ein (nn)-Ligand ergeben am Co-Atom einen oktaedrischen Komplex mit Δ - oder Λ -Konfiguration. Komplex **4** (einer der beiden Ester-Liganden ist mit O⁺ abgekürzt, und die Phenylgruppen sind nicht gezeichnet) ist Δ -konfiguriert; in Einklang mit Befunden von Konformationsanalysen an entsprechenden Co^{III}-Komplexen^[6] ist diese Δ -Konfiguration bei gegebener λ -Konfor-



mation des Co(nn)-Fünfrings thermodynamisch stabiler als die Λ -Konfiguration. Ausgehend von der $\Delta(\lambda)$ -Form von **4** erhält man (*R*)-**3**, wenn man annimmt, daß die Ketocarbonylgruppe eine axiale und die Estercarbonylgruppe eine äquatoriale Position besetzt und daß weiterhin das

Methylvinylketon **2** über eine Wasserstoffbrücke vom Ketosauerstoff zu einer der NH-Gruppen an die *si*-Seite des komplexierten Substrats geführt wird. Mit diesem Modell läßt sich die geringere optische Induktion für Methylacetessigsäureethylester mit einer gegenüber **1** verringerten axial/äquatorial-Selektivität von Ester- und Ketocarbonylgruppe erklären. Mit (*-*)-1,2-Diaminocyclohexan und (*-*)-3-Phenyl-1,2-propandiamin im Co^{II}-Komplex lassen sich die mit (nn)=(+)- und (*-*)-1,2-Diphenyl-1,2-ethanidamin erhaltenen optischen Induktionen bisher nicht erreichen.

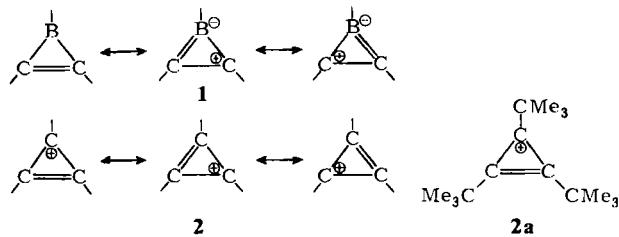
Eingegangen am 15. Dezember 1983 [Z 654]

- [1] H. Brunner, A. F. M. M. Rahman, I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] a) L. Langström, G. Bergson, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 3118; b) H. Wynberg, R. Helder, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4057; c) K. Hermann, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2238; d) K. Suzuki, A. Ikegawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 3277.
- [3] D. J. Cram, G. D. Y. Sogah, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 625.
- [4] a) K. Watanabe, K. Miyazaki, K. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 3212; b) T. Saegusa, Y. Ito, S. Tomita, H. Kinoshita, *ibid.* 45 (1972) 496; c) J. H. Nelson, P. N. Howells, G. C. DeLullo, G. L. Landen, R. A. Henry, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1246; d) C. P. Fei, T. H. Chan, *Synthesis* 1982, 467.
- [5] R. Meric, J.-P. Vigneron, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2059.
- [6] Y. Saito: *Inorganic Molecular Dissymmetry*, Springer, Berlin 1979, S. 53.
- [7] G. Frater, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 425.

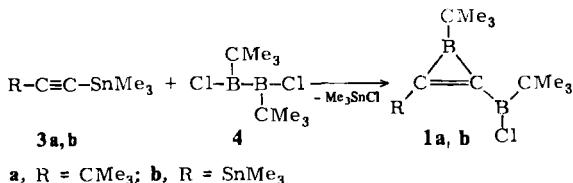
1-*tert*-Butylborirene**

Von Christine Pues und Armin Berndt*

Borirene **1** sind die einfachsten, mit Cyclopropenylum-Ionen **2** isoelektronischen Borarene^[1]. Syntheseversuche blieben lange ohne Erfolg^[2,3], erst die Verwendung sperriger Substituenten am Bor ermöglichte kürzlich die Herstellung zweier Derivate^[4–6,10].



Wir fanden nun, daß die 1-*tert*-Butylborirene **1a**, **b** in praktisch quantitativer Rohausbeute aus den Trimethylstannylalkinen **3** und 1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-dichloroboran(4) **4** zugänglich sind.



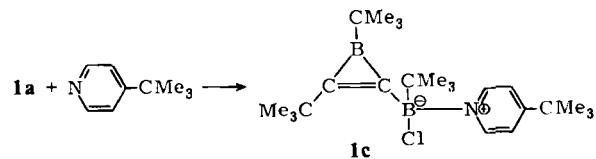
Die Strukturen von **1a** und **1b** sind in Einklang mit den Massenspektren und den ¹H-, ¹³C- sowie ¹¹B-NMR-Daten^[7]. Wie die mesomeren Grenzstrukturen von **1** erwarten ließen, sind die B-Atome des Dreirings in **1a** und **1b** aufgrund ihrer relativ hohen π -Elektronendichte stark abgeschirmt ($\delta = 43$ bzw. 49 gegenüber $\delta = 81$ bei Boriranen^[8]) und die C-Atome deutlich entschirmt ($\delta = 184.3$ und 186.6

[*] Prof. Dr. A. Berndt, C. Pues

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

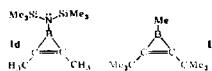
bzw. 183.8 und 215.3 ^[9]). Die Ring-C-Atome des mit **1a** vergleichbaren **2a** haben eine chemische Verschiebung von $\delta = 181.6$. Die Abschirmung des Ring-B-Atoms in **1a** gegenüber der in Boriranen ist mit $\Delta\delta = 38$ ppm deutlich größer als die Abschirmung des B-Atoms in **1d** ($\delta(^{11}B) \approx 27$)^[4] gegenüber der in Dimethyl-bis(trimethylsilyl)aminoboran^[11] ($\delta(^{11}B) = 57.7$)^[12] mit $\Delta\delta = 31$ ppm. Wir schließen daraus, daß die Elektronenlücke am Bor in **1d** nicht nur mit den π -Elektronen des Dreirings, sondern auch mit dem Elektronenpaar am Stickstoff in Wechselwirkung tritt.



Mit 4-*tert*-Butylpyridin reagiert **1a** zu einem kristallinen Addukt **1c**, dessen Struktur durch ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren^[7] bewiesen ist. Die Addition des Pyridins an das exocyclische B-Atom folgt aus der gegenüber **1a** relativ wenig geänderten Verschiebung des Ring-B-Atoms ($\delta = 47$ gegenüber **43**). Sie wird bestätigt durch die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome ($\delta = 182.9$ und 193.1), die denen in **1a** ähneln. Kristalle von **1c** für eine Röntgen-Strukturanalyse, durch die sich die berechneten^[1b,c] Bindungslängen in Borirenen überprüfen ließen, konnten noch nicht erhalten werden.

Eingegangen am 29. November 1983 [Z 639]

- [1] a) M. E. Volpin, Y. D. Koreshkov, V. G. Dulova, D. N. Kursanov, *Tetrahedron* 18 (1962) 107; b) C. U. Pittman, Jr., A. Kress, T. B. Patterson, P. Walton, L. D. Kispert, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 373; c) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.
- [2] J. J. Eisch, L. J. Gonsior, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 53; J. J. Eisch, H. P. Becker, *ibid.* 171 (1979) 141, zit. Lit.; Nachweis durch Absangreaktionen: J. J. Eisch, J. E. Galle, IMEBORON V: 5th Int. Symp. Boron Chem., Abstr. C B 7 (1983) 23.
- [3] S. M. van der Kerk, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C11, zit. Lit.
- [4] C. Habben und A. Meller (IMEBORON V: 5th Int. Symp. Boron Chem., Abstr. C A 4 (1983) 9) berichteten über die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Borirens **1d** ($\delta(^{11}B) \approx 27$).
- [5] Für das zusammen mit anderen Verbindungen erhaltenen 2,3-Di-*tert*-butyl-1-methyl-borirene **1e** [6] wurde keine ¹¹B-Verschiebung angegeben; die ¹³C-Verschiebung der Gerüst-C-Atome ($\delta = 127$ – 133) liegt nicht im für Borirene charakteristischen Bereich (siehe Text) [10].
- [6] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 48.



- [7] **1a**: farblose Flüssigkeit, $K_p = 68^\circ\text{C}/2$ Torr; ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17, 1.09, 1.01$ (s, je 9 H, tBu); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 186.6, 184.3$ (s, je 1C, C=C, -30°C); 29.3, 28.9, 27.5 (q, je 3C, tBu), 34.8 (s, 1C, CMe₃), 25.5, 18.0 (s, je 1C, CMe₃, -30°C); ¹¹B-NMR (32 MHz, CDCl₃): $\delta = 72$ (1B, BC₃), 43 (1B, BC₃); IR (Film): $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$; MS (Intensitäten [%] im Molekülionenbereich (m/z 250–255)): exp. 3.74, 40.85, 100, 22.07, 34.09, 4.8; ber. 4.8, 42.95, 100, 29.26, 33.24, 5.03. – **1b**: gelbe Flüssigkeit; $K_p = 60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; ¹H-NMR: $\delta = 1.13, 1.01$ (s, je 9 H, tBu), 0.31 (s, 9 H, SnMe₃); ¹³C-NMR: $\delta = 215.3, 183.8$ (s, je 1C, C=C, -35°C); 28.9, 27.5 (s, je 3C, tBu), 25.2, 18.4 (s, je 1C, CMe₃, -35°C), -8.9 (s, 3C, SnMe₃); ¹¹B-NMR: $\delta = 73$ (1B, BC₃), 49.0 (1B, BC₃); IR (Film): $\tilde{\nu} = 1620 \text{ cm}^{-1}$. – **1c**: weißer Feststoff, ¹H-NMR: $\delta = 9.16$ (m, 2H, *ortho*), 7.53 (m, 2H, *meta*), 1.35, 1.17, 1.16, 0.7 (s, je 9 H, tBu); ¹³C-NMR: $\delta = 193.1, 182.9$ (s, je 1C, CBC, -30°C), 166.1 (s, 1C, *para*), 145.8 (d, 2C, *ortho*), 121.1 (d, 2C, *meta*), 35.5, 34.8 (s, je 1C, CMe₃), 30.5, 30.2, 30.1, 28.0 (q, je 3C, tBu), 22.4, 18.5 (s, je 1C, CMe₃, -30°C); ¹¹B-NMR: $\delta = 47$ (1B, BC₃), 9 (1B, B–N); MS (m/z , 28 eV): 252 ($M^+ - 135$, 1.4%), 135 ($M^+ - 252$, 100). – **2a**: ¹³C-NMR (DMSO): $\delta = 181.6$ (s, Ring-C-Atome), 34.5 (s, CMe₃), 27.3 (q, tBu).