

vierwertiger Elementen nicht vorkommen sollten, weist ihre Anwesenheit auf Gerüstdefekte der Form T-O[⊖] hin. Tatsächlich hat Ge, verglichen mit Si, aufgrund seines stärker sauren Charakters eine geringere Tendenz zur Polykondensation zu regulären Ge-O-T-Gerüstbrücken, vor allem in basischen Medien. Die mit der thermischen Zersetzung der Pr₄M[⊕]-Ionen zunehmende Zahl der T-O-T-Brücken bedingt eine spürbare Abnahme der T-O[⊖]-Defekte. Zur Untersuchung dieses Phänomens sollte ein Vergleich hochaufgelöster Festkörper-MAS-²⁹Si-NMR-Spektren von frisch hergestellten und calcinierten Si- und Si,Ge-MFI-Phasen dienen (Abb. 2). Wie erwartet, zeigten die calcinierten Phasen – insbesondere bei hohem Feld – besser aufgelöste

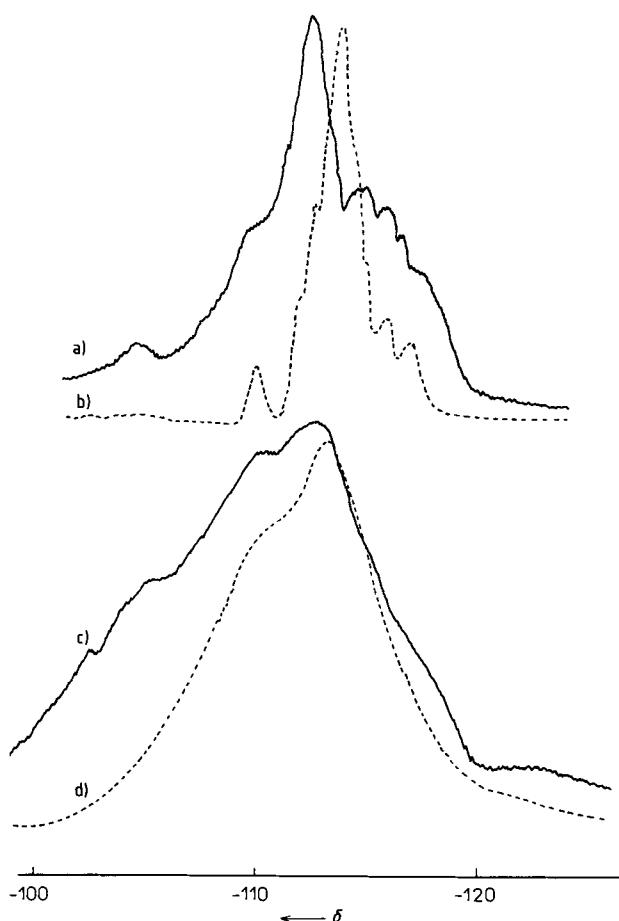


Abb. 2. Hochaufgelöste Festkörper-MAS-²⁹Si-NMR-Spektren (Bruker MSL 300-MHz-Spektrometer) a) von reinem unbehandeltem Si-MFI, b) von einer calcinierten Probe, c) von unbehandeltem Si,Ge-MFI (Si : Ge = 2) und d) von einer calcinierten Probe.

Spektren als die frisch hergestellten, und reine MFI-Silikat-Zeolithe besser aufgelöste als Silicogermanat-Zeolithe. Bei einer Teilbesetzung der T-Positionen des Gerüsts mit Ge erhält man aufgrund einer zunehmenden Anzahl verschiedener Si(nGe)-Konfigurationen verbreiterte Signale bei tiefem Feld (Ge ist weniger elektronegativ als Si). Gerüstdefekte, die durch eine NMR-Resonanz bei $\delta \approx 105$ charakterisiert sind^[13], konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, jedoch spricht eine Schulter zwischen $\delta = -108$ und -110 im Spektrum der calcinierten und der frischen Si,Ge-Phasen für Si(nGe)-Gerüstkonfigurationen in diesen Zeolithen.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß zu den vielen Elementen, die T-Positionen in MFI-Gerüsten besetzen können, nun auch Ge gezählt werden kann. Der unerwartet

hohe Ge-Gehalt überschreitet alle bisher beobachteten Substitutionsgrade. Die obere Grenze des Si : Ge-Verhältnisses bei etwa 2 kann so verstanden werden, daß eine Bildung von Ge-O-Ge-Einheiten vermieden wird; sie sind auch in Lösung bisher nicht nachgewiesen worden^[14]. Ein reiner Ge-MFI-Zeolith sollte somit nur schwer herstellbar sein.

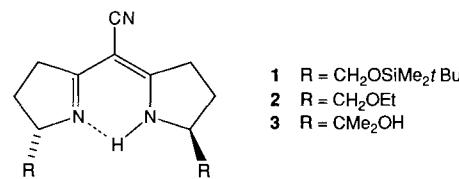
Eingegangen am 4. Juli,
veränderte Fassung am 23. September 1988 [Z 284]

- [1] W. S. Miller, F. Dachille, E. C. Shafer, R. Roy, *Am. Miner.* 48 (1963) 1024.
- [2] B. Z. Shalumov, L. A. Zhukova, E. A. Ryabenko, N. G. Chernaya, Y. V. Oboznenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 22 (1986) 966.
- [3] G. Gottardi, E. Galli: *Natural Zeolites*, Springer, Berlin 1985, S. 409.
- [4] R. M. Barrer: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London 1982, S. 543.
- [5] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature (London)* 271 (1978) 512.
- [6] H. Gies, R. R. Gunawardane, *Zeolites* 7 (1987) 442.
- [7] G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Bounomo, A. Esposto in Y. Murakami et al. (Hrsg.): *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Kodansha, Tokyo 1986, S. 129.
- [8] Z. Gabelica, N. Blom, E. G. Derouane, *Appl. Catal.* 5 (1983) 227.
- [9] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey in Y. Murakami et al. (Hrsg.): *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Kodansha, Tokyo 1986, S. 121.
- [10] D. G. Hay, H. Jaeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1433.
- [11] Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart, A. Nastro, *Thermochim. Acta* 93 (1985) 749.
- [12] M. Soulard, S. Bilger, H. Kessler, J. L. Guth, *Zeolites* 7 (1987) 463.
- [13] J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane, *Chem. Lett.* 1982, 1105.
- [14] C. T. G. Knight, D. R. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1632.

Enantioselektive Reduktion α,β -ungesättigter Carbonsäureester mit NaBH₄ und katalytischen Mengen chiraler Cobalt-Semicorrinkomplexe**

Von Urs Leutenegger, Andrew Madin und Andreas Pfaltz*

Chirale C_2 -symmetrische Chelatliganden vom Strukturtyp der Semicorrine **1–3** sind ausgehend von Pyroglutaminsäure in enantiomerenreiner Form gut zugänglich^[1]. Die Substituenten an den beiden Chiralitätszentren lassen sich leicht variieren und werden durch das starre Ligandengerüst in unmittelbarer Nachbarschaft zum Koordinationszentrum des Liganden festgehalten. Semicorrine dieses Typs schienen uns deshalb ideale Voraussetzungen für



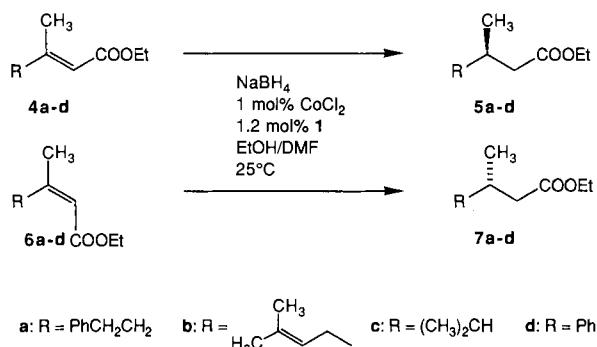
eine Anwendung in der enantioselektiven Katalyse mit chiralen Metallkomplexen zu bieten. Als erstes Beispiel eines metallkatalysierten Prozesses, der unter dem Einfluß chira-

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Pfaltz, U. Leutenegger, A. Madin [*]
Laboratorium für Organische Chemie der ETH
ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[+] Austauschstudent vom Imperial College, London.

[**] Diese Arbeit wurde von der ETH Zürich und der Firma Hoffmann-La Roche & Co., Basel, gefördert.

ler Semicorrinliganden enantioselektiv verläuft, haben wir die Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoverbindungen untersucht. Mit Kupferkomplexen des Liganden **3** als Katalysatoren erzielten wir dabei Enantioselektivitäten bis zu 97% ee^[1]. Hier berichten wir über die enantioselektive, durch Cobalt-Semicorinkomplexe katalysierte Reduktion α,β -ungesättigter Carbonsäureester mit Natriumborhydrid.



Zu Versuchen in dieser Richtung wurden wir angeregt durch die Arbeiten von Fischli et al.^[2], die gezeigt hatten, daß sich α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen mit Zink/Essigsäure und Cobalamin als Katalysator selektiv an der CC-Doppelbindung mit optischen Ausbeuten zwischen 0 und 33% reduzieren lassen^[3]. In unserem Falle erwies sich Natriumborhydrid in Ethanol/Dimethylformamid (DMF) als Reduktionsmittel der Wahl^[4]. Der als Testsubstrat eingesetzte Ester **4a**^[2] wird von diesem Reagens bei Raumtemperatur in Abwesenheit eines Katalysators praktisch nicht angegriffen (<5% Umsatz nach 48 h). In Gegenwart katalytischer Mengen (1 mol-%) des in situ aus CoCl_2 und dem Liganden **1** gebildeten Semicorinkomplexes wird hingegen eine glatte, bemerkenswert einheitliche Reduktion zum optisch aktiven Ester (+)-**5a** beobachtet, die bei Raumtemperatur innerhalb von 1–2 d vollständig abläuft (Rohprodukt: >99.8% **5a** gemäß GC)^[5]. Die Enantiomerenreinheit des Produktes lag in einer Reihe von Versuchen reproduzierbar bei 94% ee^[6]. Auch die übrigen bisher untersuchten Substrate, mit Ausnahme der Phenyl-substituierten Derivate **4d** und **6d**, reagieren mit ähnlich hoher Enantioselektivität (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Enantioselektive Reduktion der α,β -ungesättigten Carbonsäureester **4a–d** und **6a–d** [5].

Edukt	Produkt	Ausbeute [%] [a]	Enantioselektivität [% ee] [b]	Konfiguration [c]
4a	(+)- 5a	97	94	R
6a	(-)- 7a	95	94	S
4b	(+)- 5b	95	94	R
6b	(-)- 7b	94	94	S
4c	(-)- 5c	84 [d]	96	S
6c	(+)- 7c	86 [d]	90	R
4d	(+)- 5d	95	81	S
6d	(-)- 7d	97	73	R

[a] Isoliertes Produkt nach Säulenchromatographie. [b] Geschätzte Genauigkeit $\pm 1\%$. Bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit $\text{Eu}(\text{ffc})_3$ nach Reduktion zum entsprechenden Alkohol mit LiAlD_4 und Acetylierung [2]. Die ee-Werte von **5a**, **b** und **7a**, **b** wurden durch HPLC-Analyse (Techsil 5 μ ; Pentan/AcOEt 5 : 1) der entsprechenden (*R*)-1-(1-Naphthyl)ethylamide [7] überprüft. [c] Zuordnung anhand der optischen Drehung; für **5a**, **7a**: gemäß [2]; **5b**, **7b**: [8]; **5c**, **7c**: [10]; **5d**, **7d**: [11]. [d] Substanzverlust wegen der Flüchtigkeit des Produktes.

Die (*E*)- und die (*Z*)-Isomere liefern jeweils Produkte entgegengesetzter Konfiguration. Geraniinsäure-ethylester **4b** und das (*Z*)-Isomer **6b** werden selektiv an der konjugierten CC-Doppelbindung reduziert, während die isolierte Doppelbindung unangetastet bleibt. Der Ligand **1** fällt bei der Aufarbeitung in Form eines (katalytisch inaktiven) Cobalt-bis(semicorinat)-Komplexes an und kann durch Dekomplexierung mit Essigsäure in guter Ausbeute zurückgewonnen werden.

Die hier beschriebene Methode zur enantioselektiven Reduktion α,β -ungesättigter Carbonsäureester läßt sich im Labormaßstab sehr einfach durchführen. Die Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese sind vielfältig; z. B. lassen sich auf diese Weise isoprenoide Ketten, wie sie unter anderem in den Vitaminen E und K₁ vorkommen, stereoselektiv aufbauen^[7,8] (vgl. auch die Umsetzungen **4b** → **5b** und **6b** → **7b**). Die Enantioselektivitäten liegen im gleichen Bereich wie bei der katalytischen Hydrierung von strukturell verwandten α,β -ungesättigten Carbonsäuren und Allylalkoholen mit den von Noyori et al.^[7] entwickelten Ru^{II}-BINAP-Katalysatoren. Im Unterschied zur enantioselektiven katalytischen Hydrierung mit chiralen Rhodium- und Ruthenium-Phosphankomplexen^[7,9], die nur in Anwesenheit einer freien Carboxy-, Amid- oder Hydroxyfunktion in Nachbarschaft zur CC-Doppelbindung hohe optische Ausbeuten liefert, lassen sich bei der Reduktion mit Cobalt-Semicorinkomplexen Carbonsäureester einsetzen. Der Mechanismus der Cobalt-katalysierten Reaktion und ihre Übertragbarkeit auf andere Substratklassen sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 2. August 1988 [Z 2900]

- [1] H. Fritsch, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1005; H. Fritsch, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 1541; H. Fritsch, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *ibid.* 71 (1988) 1553.
- [2] A. Fischli, D. Süss, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 48; *ibid.* 62 (1979) 2361; A. Fischli, J. Daly, *ibid.* 63 (1980) 1628.
- [3] Auch Beispiele einer enantioselektiver Cobalt-katalysierter Hydrierungen von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit H_2 (7–50% ee) sind bekannt: S. Takeuchi, Y. Ohgo, J. Yoshimura, *Chem. Lett.* 1973, 265; Y. Ohgo, S. Takeuchi, Y. Natori, J. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2124.
- [4] Mit molekularem Wasserstoff (2–100 atm, 25–100°C) wurde keine Reaktion beobachtet. In Gegenwart von Zn/AcOH oder $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$ wurde der Cobalt-Semicorinkomplex dekomplexiert.
- [5] *Arbeitsvorschrift:* Eine Lösung von 9.2 mmol des α,β -ungesättigten Esters in 3.7 mL EtOH wurde unter N_2 nacheinander mit 0.092 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gelöst in 1 mL EtOH), 0.11 mmol **1** (in 1.9 mL EtOH; Farbwechsel von blauviolett nach dunkelblau) und 18 mmol NaBH_4 (in 5.5 mL DMF; Farbwechsel nach braun) versetzt. Das leicht trübe Reaktionsgemisch wurde am Hochvakuum durch wiederholtes Ausfrieren und Auftauen ent gast und anschließend in einer vakuumdicht verschlossenen Ampulle mit Teflon-Drehverschluß bei ca. 25°C 48 h gerührt. Nach Zugabe von H_2O wurde mit Methylenechlorid ausgeschüttelt, die organische Phase zur Entfernung von DMF dreimal mit Wasser extrahiert und das gelbe Rohprodukt durch Flashchromatographie [12] gereinigt (Kieselgel, 2 × 15 cm; Hexan/Et₂O 15 : 1).
- [6] Bei Verwendung des Liganden **2** betrug der ee-Wert von **5a** 90%. Der Ligand **3** bildete unter den Reaktionsbedingungen (vermutlich aus sterischen Gründen) keinen Cobaltkomplex.
- [7] H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1596; T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3174.
- [8] D. Valentine, Jr., K. K. Johnson, W. Priester, R. C. Sun, K. Toth, G. Saucy, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3698.
- [9] K. E. Koenig: *The Applicability of Asymmetric Homogeneous Catalytic Hydrogenation* in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 („Chiral Catalysis“), Academic Press, Orlando, FL, USA 1985, S. 71.
- [10] L. Lardicci, R. Menicagli, A. M. Caporusso, G. Giacomelli, *Chem. Ind. (London)* 1973, 184.
- [11] V. Prelog, H. Scherer, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2227.
- [12] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2923.