

- [8] 1,1'-Bi(tricyclo[4.1.0.0.2⁷]heptan-7,7'-dicarbonsäuredimethylester) **4a'**: monokline Kristalle (aus Methanol/Ether); Fp = 184 °C (Zers.); Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$, $a = 15.560(3)$, $b = 6.063(1)$, $c = 17.238(2)$ Å, $\beta = 103.68^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.271 \text{ g cm}^{-3}$; Molekülsymmetrie C_1 . Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur auf Vierkreisdiffraktometer ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$); direkte Methoden; Verfeinerung (C/O anisotrop, H isotrop) unter Einschluß von 1756 Reflexen mit $F_o > 3\sigma(F_o)$; $R = 0.069$, $R_w = 0.077$. – 1,1'-Bi(tricyclo[3.1.0.0.2⁶]hexan-6,6'-dicarbonsäuredimethylester) **4b'**: trikline Kristalle (aus Methanol/Ether); Fp = 119 °C; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 5.761(2)$, $b = 7.863(1)$, $c = 8.412(2)$ Å, $\alpha = 97.94(2)$, $\beta = 95.50(2)$, $\gamma = 107.39(3)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.278 \text{ g cm}^{-3}$; Molekülsymmetrie C_1 . Meßbedingungen, Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **4a'** (1716 Reflexe, $R = 0.046$, $R_w = 0.061$). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53450, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Die kürzesten Abstände überhaupt zwischen einfach gebundenen, tetravalenten C-Atomen dürften in zwei Tricyclo[2.1.0.0.2⁵]pentan-3-on-derivaten vorliegen. Für den Abstand zwischen den beiden C-Atomen, die den Dreiringen gemeinsam sind, haben Irngartinger et al. Werte von nur 1.417(1) [10a] und 1.416(2) Å [10b] gemessen. Man beachte jedoch, daß diese Dreiringbindungen im Gegensatz zur exocyclischen zentralen CC-Bindung in den hier diskutierten gekuppelten Systemen stark gebogen sind und die Bindungslängen-Definition folglich problematisch wird.
- [10] a) H. Irngartinger, A. Goldmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 769; H. Irngartinger, K. L. Lukas, *ibid.* **91** (1979) 750 bzw. **18** (1979) 694; b) P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, H. Irngartinger, A. Goldmann, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4240; H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, P. Dowd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 455; c) H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, C. L. Go, P. Dowd, *ibid.* **1985**, 113; H. Irngartinger, R. Jahn, H. Rodewald, Y. H. Paik, P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6547; H. Irngartinger, A. Goldmann, U. Huber-Patz, P. Garner, Y. H. Paik, P. Dowd, *Acta Crystallogr. C* **44** (1988) 1472.
- [11] M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. von Schnering, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4665; C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **97** (1985) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 529; N. Yannoni, B. Kahr, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6670.
- [12] H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Maisch, R. Emrich, *Angew. Chem.* **96** (1984) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 993; H. Irngartinger, R. Jahn, G. Maier, R. Emrich, *ibid.* **99** (1987) 356 bzw. **26** (1987) 356.

nine (Tabelle 1) demonstriert die Vielseitigkeit des Katalysatorsystems.

Tabelle 1. Stereoselektive Hydrierung von Alkinen, Alkeninen und Alkadienen.

Edukt	Produkt	Ausb. [%][a]
Alkine		
$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$	98
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$	98 (99)[b]
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Me}$	98 (99)[b]
$\text{HOH}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	98
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$	97
Alkenine		
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OTHP}[\text{c}]$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OTHP}$	95
$\text{H}_{13}\text{C}_6-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	$\text{H}_{13}\text{C}_6-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	96
Alkadiene		
$\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OTHP}$	$\text{Me}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OTHP}$	96
$\text{THPO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OTHP}$	$\text{THPO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OTHP}$	96
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$	95
$\text{H}_{13}\text{C}_6-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	$\text{H}_{13}\text{C}_6-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH}$	97
$\text{Me}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{Me}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$	97

[a] Ausbeute bei quantitativem Umsatz, [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute, [c] THP = Tetrahydropyranyl, R = Me oder CH_2OTHP .

Ein hochselektiver Montmorillonit-Katalysator zur Hydrierung von Alkinen, Alkeninen und Alkadienen

Von Boyapati Manoranjan Choudary*,
Gangavaram Vasantha Madhava Sharma
und Patibandla Bharathi

Übergangsmetallkomplexe auf Montmorilloniten, einer Klasse von Smektit-Tonmineralien, katalysieren bemerkenswert selektiv Hydrierungen endständiger Mehrfachbindungen von Alkinen und Alkinen^[1,2]. Kürzlich berichteten wir über Synthese und Eigenschaften eines Montmorillonit-fixierten Bipyridinpalladium(II)-acetat-Komplexes^[3], der die Hydrierung von Alkinen und Alkenen wesentlich effektiver katalysiert als analoge polymerverankerte Bipyridinpalladium(II)-Komplexe^[4]. Wir fanden nun, daß der gleiche Katalysator (siehe Experimentelles) hochselektive Hydrierungen von Alkinen und Alkeninen ermöglicht, die zu *cis*-Alkenen führen; Alkadiene werden regioselektiv zu Alkenen hydriert (Tabelle 1).

Dreifachbindungen werden ungeachtet ihrer Stellung im Substrat schneller hydriert als Doppelbindungen. Die hohe *cis*-Selektivität bei der Hydrierung unterschiedlich substituierter Alkine sowie konjugierter und nicht konjugierter Alke-

Die Effektivität der häufig verwendeten Lindlar-Katalysatoren und der kationischen Rhodiumkomplexe von *Osborn* ist stark von der zu hydrierenden Verbindung abhängig. Mit Lindlar-Katalysatoren oder den neuen Pd/W-Systemen erreicht man bei der Semihydrierung von Dreifachbindungen einfacher Alkine nur selten eine *cis*-Selektivität > 92 %^[5]. Der Lindlar-Katalysator versagte beim Versuch, Phenylpropionssäureethylester gezielt zum Olefin zu hydrieren; man erhält fast nur vollständig hydriertes Produkt^[6]. Obwohl Hydrierungen mit einem kationischen Rhodiumkomplex meistens mit hoher *cis*-Selektivität verlaufen (ca. 99 %), ist die Semihydrierung von 1,4-Butindiol nur mäßig selektiv^[6]. Darüber hinaus kann dieser Komplex aus dem Reaktionsgemisch nur schwer zurückgewonnen werden.

Höchst bemerkenswert ist, daß durch den hier verwendeten Katalysator 1,4-disubstituierte 1,3-Butadiene hochselektiv in 1,2-Position hydriert werden. In unsymmetrischen Alkadienen wird bevorzugt die weniger gehinderte Doppelbindung hydriert, in symmetrischen eine *trans*-Doppelbindung schneller als eine *cis*-Doppelbindung. Die selektive 1,2-Addition des Wasserstoffs bei der Hydrierung von Butadienen ist wahrscheinlich Folge einer η^2 -Koordination des Diens am Pd^{II} -Zentrum; das geringe Raumangebot im Montmorillonit dürfte die η^4 -Koordination verhindern.

Der Bipyridinpalladiumkomplex ist bei Homogenkatalyse nahezu inaktiv, und polymergebunden^[4] induziert er nur geringe *cis*- und Regioselektivitäten bei der Hydrierung von Tolan bzw. Sorbinsäure. Die Selektivitäten des Montmorillonit-fixierten Katalysators könnten auf abstoßende Wech-

[*] Dr. B. M. Choudary, Dr. G. V. M. Sharma, P. Bharathi
Regional Research Laboratory
Hyderabad 500 007 (Indien)

selwirkungen zwischen Substrat und Silicat-Sauerstoffatomen des Trägers sowie auf die räumlichen Anforderungen des Substrat-Pd^{II}-Addukts zurückzuführen sein. Der Montmorillonit-Pd^{II}-Katalysator könnte sich aufgrund seiner Stereoselektivität insbesondere bei der Synthese von biologisch aktiven Substanzen wie Kohlenhydraten, Leukotrienen, Prostaglandinen und Pheromonen als nützlich erweisen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Inertgas ausgeführt.

Herstellung des Katalysators: H-Montmorillonit wurde aus käuflichem Montmorillonit K 10 (Fluka, Oberfläche: 232 m² g⁻¹, Oberflächenacidität (in absorbiertem NH₃): 0.85 mmol g⁻¹, Korngröße < 200 mesh) durch Behandeln mit gesättigter NaCl-Lösung und 0.1 N HCl hergestellt. Umsetzung mit SOCl₂ im Überschuß unter Rückfluß in wasserfreiem Benzol (24 h) lieferte Chlormontmorillonit. Eine Suspension von 5 g Chlormontmorillonit in wasserfreiem THF wurde unter Rühren bei -80 °C mit 6.25 mL (10 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt, 4 h bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 3 g (19 mmol) Bipyridin versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt (Purpurfärbung). Durch das auf Raumtemperatur abgekühlte Gemisch wurde bis zur vollständigen Gelbfärbung Luft geleitet, das entstandene Montmorillonit-Bipyridin-Addukt sorgfältig mit THF, Essigsäureethylester sowie Benzol gewaschen und 24 h mit THF im Soxhlet extrahiert, um letzte Reste von anhaftendem Bipyridin zu entfernen. Reaktion mit 0.11 g (0.5 mmol) Pd(OAc)₂ in Benzol (6 h, 30 °C) und sorgfältiges Waschen mit Benzol und THF ergaben den Katalysator. (Stickstoffgehalt: 0.4 mmol g⁻¹, Pd: 0.2 mmol g⁻¹, Oberfläche: 10.7 m² g⁻¹, Oberflächenacidität (in absorbiertem NH₃): 0.445 mmol g⁻¹, Korngröße < 200 mesh.)

Hydrierungen: Die Hydrierungen wurden unter sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur, Atmosphärendruck) in 100 mL-Kolben durchgeführt. Nach Vorbehandlung von 0.048 mmol des Katalysators in 6 mL THF mit Wasserstoff in einer klassischen Hydrierapparatur gab man 4.8 mmol des jeweiligen Edukts zu (siehe Tabelle 1) und hydrierte bis zum Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff. Der Katalysator wurde durch einfache Filtration abgetrennt und das Reaktionsprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt und spektroskopisch charakterisiert.

Eingegangen am 19. Oktober 1988 [Z3015]

[1] B. M. Choudary, K. Ravi Kumar, Zafar Jamil, G. Thyagarajan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 931.

[2] T. J. Pinnavia, *Science (Washington)* 220 (1983) 365.

[3] B. M. Choudary, P. Bharathi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1505.

[4] R. J. Card, C. E. Liesner, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1095; R. J. Card, D. C. Neckers, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2345.

[5] J. G. Ulan, W. F. Maier, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3132.

[6] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2143.

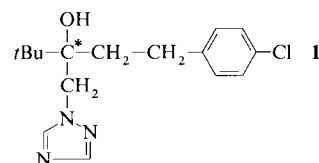
Die Enantiomere des Azolfungizids HWG-1608 – asymmetrische Synthese eines 2-Hydroxyethyl-Azolfungizids**

Von Johannes Kaulen*

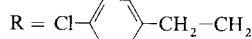
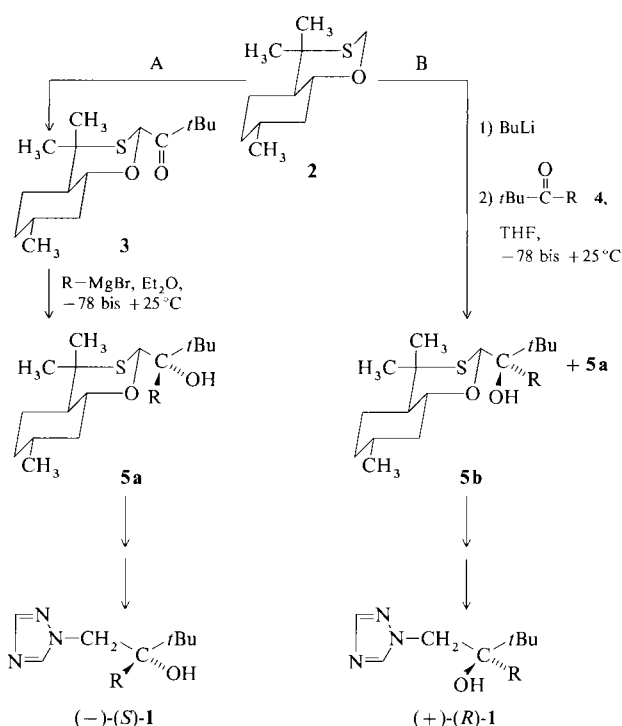
Professor Hans Rudolph zum 60. Geburtstag gewidmet

Das erstmals von Holmwood et al. synthetisierte Azolfungizid HWG-1608 1 (Handelsnamen Folicur®, Raxil®) ist ein neues, hochwirksames Fungizid aus der Klasse der Ergosterol-Biosynthese-Inhibitoren^[1]. 1 hat ein Asymmetriezentrum und fällt daher bei der technischen Synthese als Racemat an. Für vertiefte biologische und biochemische Un-

tersuchungen wurden aber die reinen Enantiomere benötigt. Wir berichten im folgenden über die Herstellung von 1 durch eine Reaktionssequenz, in der beide Enantiomere – durch asymmetrische Synthese oder durch Diastereomerentrennung – aus demselben chiralen Hilfsreagens erhalten werden können.



Die Synthese der Enantiomere gelang durch Übertragung der von Eliel et al. entwickelten Oxathian-Methode auf die Azol-Chemie ausgehend von den aus (+)-Pulegon leicht zugänglichen chiralen Oxathian-Derivaten 2 und 3 (Schema 1)^[2].



Schema 1.

Die Grignard-Addition von *p*-Chlorphenethylmagnesiumbromid an 3 (Weg A) führt mit ausgezeichneter Diastereoselektivität (*de* > 95%) zu 5a^[3] als Vorläufer von (-)-(S)-1. Durch Addition von lithiiertem 2 an das *tert*-Butylketon 4, ein Zwischenprodukt bei der technischen Synthese von racemischem 1, erhält man überwiegend 5b (*de* = 48%^[4]; Weg B), das durch einfache Säulenchromatographie unerwartet leicht von 5a abtrennbar ist (SiO₂, Petrolether:Diethylether 5:1; *R_f*-Werte: 5b: 0.43, 5a: 0.31). Auf diesem Weg können problemlos auch größere Mengen an reinem 5b, dem Vorläufer von (+)-(R)-1, gewonnen werden^[5].

Die bei Weg B beobachtete Diastereoselektivität ist deutlich höher als bei der Addition von 2 an Ketone üblich^[2 a]. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der *tert*-

[*] Dr. J. Kaulen

Bayer AG, Zentrale Forschung ZF-FGF
D-5090 Leverkusen

[**] Den Herren Dr. L. Born (Röntgenstrukturanalyse), Dr. R. Grosser (Enantiomeren-Analytik) und Dr. T. Werner (Strukturaufklärung), Bayer AG, Zentrale Forschung, danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.