

zu synthetisieren. Die Oligomerisation läßt sich so steuern, daß überwiegend Di- bis Pentamere gebildet werden. Derartige Alkene waren bisher nur durch komplizierte, mehrstufige Synthesen zugänglich. Zur Synthese von Pheromonen und chiralen, gering funktionalisierten Verbindungen könnten diese Oligomere eingesetzt werden.

Arbeitsvorschriften

Die Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. In einem 1L-Glasautoklaven wurden 155 mL Toluol, 520 mg (9.0×10^{-3} mol Al) Methylaluminoxan und 56.6 mg (7.6×10^{-5} mol) (*S*)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumbis(*O*-acetyl-(*R*)-mandelat) ($[\alpha]_{D}^{25} = -20.5$ ($c = 9.7 \text{ mg mL}^{-1}$ in Toluol, $l = 1 \text{ dm}$) vorgelegt und auf 50°C thermostatisiert. Danach wurden 32.14 g (0.57 mol) 1-Buten innerhalb von 16 h über einen Massendurchflußregler zugeführt. Anschließend wurde der Ansatz mit 10proz. Kalilauge gerührt und destillativ fraktioniert. Ausbeute: 26.2 g (81%) eines farblosen Öls; $[\alpha]_{D}^{25} = -0.8$ ($c = 86.8 \text{ mg mL}^{-1}$ in Toluol).

Analog wurden 20.4 g (0.48 mol) Propen in einem Zeitraum von 19 h zudosiert. Ausbeute: 18.0 g (88%); $[\alpha]_{D}^{25} = +3.3$ ($c = 10.9 \text{ mg mL}^{-1}$ in Toluol).

Eingegangen am 27. Oktober 1988
ergänzte Fassung am 13. Juni 1989 [Z 3027]

- [1] W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.
- [2] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [3] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149.
- [4] P. Pino, *Adv. Polym. Sci.* 4 (1966) 393.
- [5] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189.
- [6] P. Pino, P. Cioni, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi in W. Kaminsky, H. Sinn, (Hrsg.): *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer, Berlin 1988, S. 269.
- [7] A. Schäfer, E. Karl, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 328 (1987) 87.
- [8] W. Kaminsky, H. Hähnse, Dtsch. Pat.-Anm. P 32 403 836, Verfahren zur Herstellung von oligomeren Aluminoxanen (1982), Hoechst AG; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 73242u.
- [9] R. J. Abraham, P. Loftus: *Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Heyden & Son, London 1978, S. 18.
- [10] a) W. A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 471; b) W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 979.
- [11] D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2757.
- [12] L. P. Lindeman, J. Q. Adams, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1245.
- [13] K. K. Mayer, C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* 5 (1971) 817.

Sukzessive „ferngesteuerte Funktionalisierung“ räumlich getrennter flexibler Molekülsegmente durch nackte Fe^I-Ionen**

Von Gregor Czekay, Karsten Eller, Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Dr. Günther Ohloff zum 65. Geburtstag gewidmet

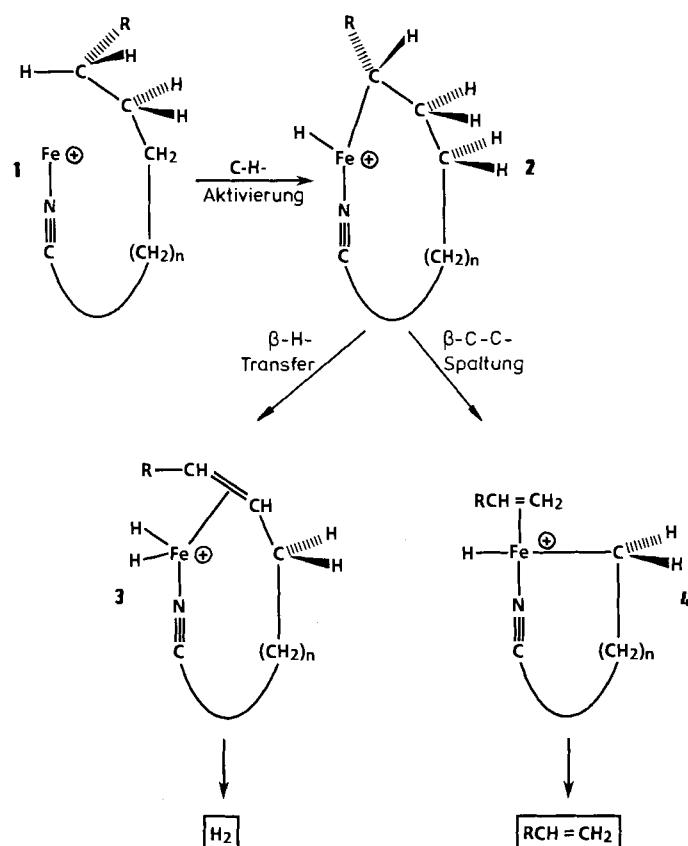
Die selektive Aktivierung inerter C-H- und C-C-Bindungen gilt in der Organischen Chemie als Herausforderung. Während solche Prozesse für Enzym-vermittelte Reaktionen typisch sind, wobei die funktionelle Gruppe des Substrates am Enzym verankert ist und anschließend durch *geometrische* Selektion bestimmte Segmente (z. B. einer Alkylkette) herausgegriffen werden, wurden hier selbst unter optimalen Bedingungen (nämlich bei starren Molekülen) nur wenige

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. G. Czekay, Dipl.-Chem. K. Eller, Dipl.-Chem. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.

Reaktionen bekannt, denen ein ähnliches Prinzip zugrunde liegt^[11]. *Breslow*^[1a, b] hat für dieses Konzept den Begriff „ferngesteuerte Funktionalisierung“ (remote functionalization) geprägt.

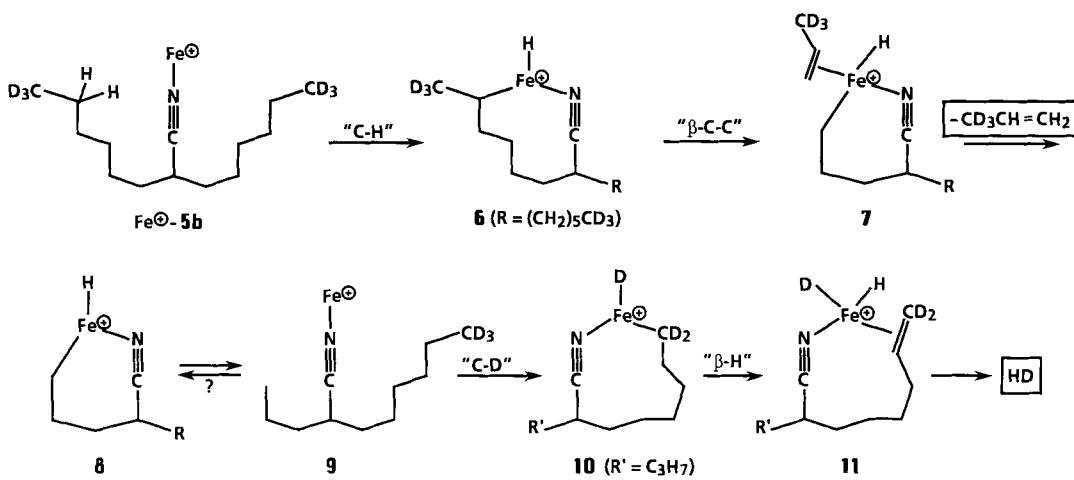
Kürzlich gelang es uns^[2] und später einer anderen Arbeitsgruppe^[3] zu zeigen, daß in der Gasphase ein ähnliches Prinzip für diverse *flexible* Moleküle wie aliphatische Nitrile^[2, 3], Isonitrile^[4], Amine^[5], Alkohole^[6], Ketone^[7], Alkine^[8] und Allene^[9] existiert. Es wurde gezeigt, daß beispielsweise bei Fe⁺-Komplexen von Nitrilen **1** nichtaktivierte C-H-Gruppen selektiv funktionalisiert werden (Schema 1). Detaillierte Studien^[2] legen folgenden Mechanismus



Schema 1.

nahe: Bei Nitrilen, die vier bis sieben C-Atome enthalten, aktiviert das an der funktionellen Gruppe end-on-verankerte Fe⁺ ausschließlich C-H-Bindungen der Methylgruppe (R = H). Der oxidativen Addition (**1** → **2**) folgt in einer Konkurrenzreaktion entweder ein β-H-Transfer (**2** → **3**) oder eine β-C-C-Spaltung (**2** → **4**). Aus den so erzeugten Intermediaten wird anschließend H₂ bzw. C₂H₄ eliminiert. Ist die Alkylkette länger, so werden auch innere C-H-Bindungen aktiviert. Während die bisher durchgeführten Untersuchungen^[2-9] eine recht genaue Beschreibung des Reaktionsmechanismus zulassen, gibt es bisher keine Beispiele, die auf eine *mehr*fache ferngesteuerte Funktionalisierung räumlich getrennter Segmente flexibler Moleküle hinweisen. Wir stellen hier zum ersten Mal Systeme vor, in denen ein solches Konzept verwirklicht worden ist.

Im Massenspektrum massenselektierter, metastabiler Ionen^[10] des Komplexes [CH₃(CH₂)₅]₂CHCN/Fe⁺ **5a** treten Signale auf, die der Abspaltung von H₂ (47%), C₂H₄ (30), C₃H₆ (15) und C₄H₈ (3) entsprechen; diese Fragmente werden wie in Schema 1 gezeigt abgespalten^[2, 11]. Anders verhält es sich mit den Signalen, die formal aus der Eliminierung von C₂H₆ und C₃H₈ (jeweils 3%) resultieren. Folgende



Schema 2.

Fragen liegen auf der Hand: Entsprechen die Neutralteile intakten Molekülen, oder handelt es sich um Kombinationen von C_nH_{2n}/H_2 ? Trifft die zweite Alternative zu, dann interessiert zu erfahren, ob beide Neutralmoleküle aus derselben oder aus verschiedenen Alkylketten stammen und ferner, in welcher Reihenfolge sie eliminiert werden.

Die experimentellen Ergebnisse lassen keinen Zweifel, daß die zweite Alternative realisiert worden ist. Dies wird beispielsweise durch die Daten des Fe^{+} -Komplexes von $[CD_3(CH_2)_5]_2CHCN$ **5b** belegt. Entstünden Ethan und Propan analog zum herkömmlichen Konzept^[12, 12], dann sollten aus Fe^{+} -**5b** die Neutralmoleküle CD_3CH_3 ($\Delta m = 33$) bzw. $CD_3CH_2CH_3$ (47) entstehen. Beobachtet werden aber Massendifferenzen von $\Delta m = 33$ und 48. Unterwirft man die aus Fe^{+} -**5a** erzeugten $[M - 28]^{+}$ - bzw. $[M - 42]^{+}$ -Ionen einem Tandem-MS-Experiment^[13], so wird ausschließlich Verlust von H_2 beobachtet, womit bewiesen ist, daß der Komplex Fe^{+} -**5a** keine intakten Alkan-Moleküle, sondern konsekutiv Alken und Wasserstoff verliert^[14]. Ferner folgt aus dem Markierungsexperiment zwingend, daß das C_3 -Bruchstück aus den terminalen Bereichen *beider* Alkylketten stammt. (Für das C_2 -Fragment postulieren wir aus Analogiegründen eine ähnliche Reaktionsfolge). Schema 2 beschreibt die Bildung von „ $C_3H_4D_4$ “, die real der sequentiellen Erzeugung von $CD_3CH=CH_2$ und HD entspricht.

die Abspaltung von H_2 (31 %), C_2H_4 (17) und „ C_2H_6 “ (52). Die eingehende Untersuchung der Isotopomere **12a-h** belegt^[15], daß Wasserstoff und Ethylen wie in Schema 1 erzeugt werden. Außerdem folgt aus den Daten der Massenspektren (Tabelle 1^[16]) zwingend, daß „ C_2H_6 “ wiederum

Tabelle 1. Unimolekulare Abspaltungen von Wasserstoff, Ethylen und „Ethan“ [a] aus den Fe^{+} -Komplexen von 5-Nonanon und seinen Isotopomeren **12a-h**.

Δm [b]	Vorläufer							
	12a	12b	12c	12d	12e	12f	12g	12h
2	31	25	26	18	23	15	—	15
3	—	—	12	6	—	—	18	6
4	—	—	—	—	—	3	—	—
28	17	20	10	16	17	20	—	—
29	—	—	—	—	—	—	—	23
30	52	55	7	8	60	—	27	—
31	—	—	23	27	—	—	—	40
32	—	—	22	25	—	34	—	16
33	—	—	—	—	—	—	55	—
34	—	—	—	—	—	28	—	—

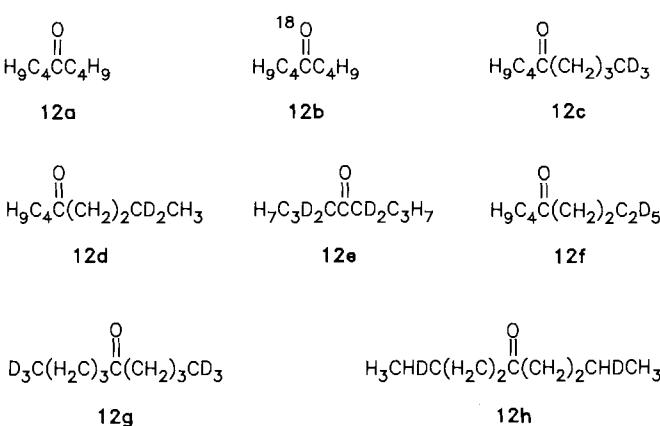
[a] Siehe Text; „Ethan“ entspricht in Wirklichkeit dem konsekutiven Verlust von Ethylen und Wasserstoff. [b] Δm entspricht den Massendifferenzen, bezogen auf die m/z -Werte der Fe^{+} -Komplexe, von **12a-h**; die Daten sind angegeben in %; Σ Fragment-Ionen = 100 %.

nicht einer intakten Ethan-Einheit entspricht; vielmehr handelt es sich um den kombinierten Verlust von Ethylen und Wasserstoff, die beide in eindeutiger Weise aus den $\omega/(\omega-1)$ - bzw. $\omega'(\omega'-1)$ -Positionen der *beiden* Alkylketten stammen. Tandem-MS-Experimente der $[M - C_2H_4]^{+}$ - und $[M - H_2]^{+}$ -Fragmente beweisen ferner, daß die Reaktion über die Sequenz Fe^{+} -**12a**/ C_2H_4 -Abspaltung/ H_2 -Abspaltung verläuft. Die Alternative Fe^{+} -**12a**/ H_2 -Abspaltung/ C_2H_4 -Abspaltung spielt keine Rolle.

Nach unserem Wissen belegen die hier mitgeteilten Resultate zum ersten Mal zweifelsfrei, daß an funktionellen Gruppen „verankerte“ Kationen von Übergangsmetallen in der Lage sind, mehrere Segmente flexibler Moleküle konsekutiv einer regiospezifischen Aktivierung von C-H- bzw. C-C-Bindungen zu unterwerfen.

Eingegangen am 8. Mai 1989 [Z 3328]

[1] a) R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* 1 (1972) 553; b) *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 170; c) R. Breslow, A. Adams, T. Guo, J. Hunger, *Lect. Heterocycl. Chem.* 9 (1987) 43; d) U. Kerb, M. Stahnke, P. E. Schulze, R. Wiechert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 88.



Während beim Nitril- Fe^{+} -Komplex **Fe⁺-5a** die doppelte „ferngesteuerte Funktionalisierung“ nur eine Nebenreaktion ist, wird sie bei dem Fe^{+} -Komplex des 5-Nonanons Fe^{+} -**12a** zur Hauptreaktion. Das Massenspektrum metastabiler Ionen von Fe^{+} -**12a** enthält drei Signale, und zwar für

- [2] a) C. B. Lebrilla, C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 98; b) Übersicht: H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.*, im Druck.
- [3] R. M. Stepnowski, J. Allison, *Organometallics* **7** (1988) 2097.
- [4] K. Eller, C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3068.
- [5] S. Karraß, K. Eller, C. Schulze, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 607.
- [6] T. Prüss, H. Schwarz, *Organometallics*, im Druck.
- [7] D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [8] a) C. Schulze, H. Schwarz, D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2368; b) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Organometallics* **7** (1988) 898.
- [9] N. Steinrück, H. Schwarz, *Organometallics* **8** (1989) 759.
- [10] Die experimentellen Details wurden mehrfach beschrieben [2, 4 - 9]. Fe⁰ wird durch Elektronenstoßionisation (100 eV) von Fe(CO)₅ erzeugt und in der Ionenquelle mit den organischen Substraten zur Reaktion gebracht [VG Instruments ZAB-HF-3F Triple-Sektor-Massenspektrometer; Beschreibung siehe T. Weiske, *Dissertation D 83*, Technische Universität Berlin 1985; J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **21** (1986) 665]. Die Fe⁰-Komplexe von RCN/Fe⁰ und Keton/Fe⁰ (kinetische Energie jeweils 8 keV) wurden mit Hilfe des magnetischen (*B*) und elektrischen Sektors (*E*) massenselektiert; unimolekulare Zerfälle im feldfreien Bereich zwischen *E* und *B*(2) wurden durch „Scannen“ von *B*(2) registriert. MS/MS/MS-Experimente, die der Aufklärung von Reaktionssequenzen dienten, wurden durchgeführt, indem Fe⁰-**5a** und Fe⁰-**12a** durch *B*(1) selektiert wurden; die Produkte der unimolekularen Eliminierung von H₂ bzw. Alkenen wurden durch den elektrischen Sektor „isoliert“ und die anschließend entstandenen Fragmente durch „Scannen“ von *B*(2) bestimmt. Zur Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses wurden die Spektren on-line akkumuliert (Datensystem VG 11/250).
- [11] Eine detaillierte Diskussion des Mechanismus der Erzeugung dieser Fragmente findet man in G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, W. Zumrnack, H. Schwarz, *Organometallics*, im Druck.
- [12] Für die durch Übergangsmetall-Ionen vermittelte Abspaltung von Alkanen kann man, streng gesehen, zwischen den folgenden Alternativen im allgemeinen nicht unterscheiden: 1) Der Insertion des Metalls in eine C-C-Bindung folgt ein β -H-Transfer, oder 2) die Reaktion beginnt mit einer oxidativen Addition einer C-H-Bindung, an die sich eine β -Alkylwanderung anschließt. Beide Varianten ergeben letzten Endes dasselbe Intermediat, aus dem dann durch reduktive Eliminierung RH freigesetzt wird.
- [13] a) F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983; b) K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey: *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [14] Die umgekehrte Sequenz, bei der dem Verlust von H₂ die Abspaltung von RCH=CH₂ (R = H, CH₃) folgt, spielt keine Rolle. Dies folgt unmittelbar aus der Untersuchung der aus Fe⁰-**5a** entstandenen [M-2]⁰-Fragmente, die im Tandem-Experiment *kein* RCH=CH₂ verlieren.
- [15] D. Schröder, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin 1989.
- [16] Eine vollständige Diskussion dieser und anderer Daten findet man zusammen mit einer eingehenden Analyse des kinetischen Isotopieeffektes bei der Entstehung von Wasserstoff, Ethylen und „Ethan“ in [7, 15].

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Industrielle Organische Pigmente. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. Von W. Herbst und K. Hunger. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987. XIV, 637 S., geb. DM 320.00. – ISBN 3-527-26319-5

Die Chemie, die Eigenschaften und Anwendungsverfahren organischer Farbstoffe zur Färbung von Textilien, Papier, Leder und ähnlichen Substraten sind schon vielfach in Monographien behandelt worden, auch haben sie in vielen Lehrbüchern der Organischen Chemie und mitunter sogar im Hochschulunterricht eine mehr oder weniger angemessene Berücksichtigung gefunden. Dies gilt nicht für die zweite große Gruppe organischer Farbstoffe, die hauptsächlich zur Herstellung von Druckfarben, Anstrichstoffen und Lacken sowie zum Färben von Kunststoffen eingesetzten organischen Pigmente. Angesichts ihrer ständig wachsenden technischen und wirtschaftlichen Bedeutung, aber auch im Hinblick auf die wissenschaftliche Problematik dieser Stoff-

gruppe ist es sehr zu begrüßen, daß nunmehr eine umfassende umfangreiche Monographie über dieses Gebiet vorliegt, in der – vorwiegend unter den Aspekten des Praktikers – sämtliche industriell hergestellten Pigmente vorgestellt werden.

Nach einer (defitorischen) Abgrenzung der organischen von den anorganischen Pigmenten und von den organischen Farbstoffen gibt der Allgemeine Teil (190 S.) eine knappe Einteilung der verschiedenen Typen nach ihrer chemischen Struktur, um dann die charakteristischen, für die Nutzung wesentlichen chemischen, physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften (z. B. Farbtön, Farbstärke, Echtheiten, Kristallinität, Polymorphie, Korngrößenverteilung, Coloristik) mit den entsprechenden Prüfmethoden darzulegen. Anschließend wird der Leser über die unterschiedlichen Anwendungsgebiete organischer Pigmente unterrichtet. Der Hauptteil des Buches bringt eine straffe, aber dennoch wohl nahezu erschöpfende Darstellung der großen Klassen der Azopigmente (230 S.), z. B. Mono- und Bisazo-, Naphtol-AS-, Benzimidazolon- sowie Metallkomplex-Pigmente, der polycyclischen Pigmente (134 S.), wie etwa der Phthalocyanine, der Chinacridone, der Dioxazine, der Perylen- und Perinon-Derivate und im weiteren Sinne verwandter Typen. Stets werden die Strukturen, die Herstellung, die Eigenschaften und die Anwendung dargelegt, und es wird immer eine Übersicht über die im Handel erhältlichen Substanzen gegeben.

Ein weiterer Abschnitt unterrichtet über die Ökologie, die Toxikologie der Pigmente sowie über die Gesetzgebung auf diesem Gebiet (12 S.). Formelübersichten über die Synthese der wichtigsten Pigmente (32 S.) sowie eine Pigment-Tabelle und ein Sachregister beschließen das Werk.

Das Buch ist dank der Vollständigkeit, der Gliederung und der Behandlung des Stoffes für den Praktiker wie für den, der sich in das Gebiet einarbeiten möchte, eine nahezu optimale Informationsquelle. Die für die Synthese wie für die Anwen-