

Stichworte: Alkine · Cyclopentadiene · ENDOR-Spektroskopie · Fullerene · Radikale

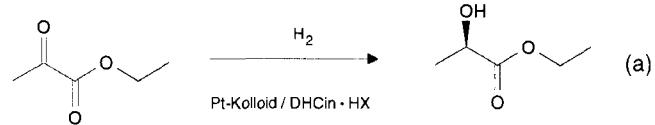
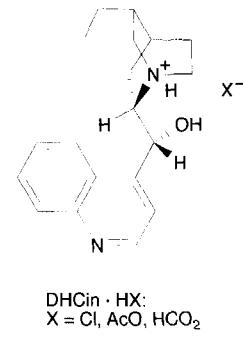
- [1] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779–7780.
- [2] F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1071–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 981–985, zit. Lit.
- [3] a) T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 639–640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 605–606; b) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194.
- [4] Ca@C₆₀ ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich: Y. Kubozono, T. Ohta, T. Hayashibara, H. Maeda, H. Ishida, S. Kashino, K. Oshima, H. Yamazaki, S. Ukita, T. Sogabe, *Chem. Lett.* **1995**, 457–458.
- [5] Y. Rubin, T. C. Parker, S. I. Khan, C. L. Holliman, S. W. McElvany, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5303–5304.
- [6] a) Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 495–500; b) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, *259*, 1594–1596; c) N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 77–83.
- [7] G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *Nature* **1993**, *363*, 60–63.
- [8] a) D. E. Clemmer, M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8841–8850; b) J. Hunter, J. Fye, M. F. Jarrold, *Science* **1993**, *260*, 784–786.
- [9] a) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, J. Räder, *Organometallics* **1993**, *12*, 4745–4747; b) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *ibid.* **1994**, *13*, 3823–3833; c) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, F. Beer, *ibid.* **1995**, *14*, 2490–2495.
- [10] Y. H. Han, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **1994**, *13*, 3009–3019.
- [11] R. G. Pews, C. W. Roberts, C. R. Hand, *Tetrahedron* **1970**, *17*, 1711–1717. Um verlässliche Ausbeuten sicherzustellen, sollte die Synthese von C₅Br₅ nicht in Petrolether, sondern in Et₂O durchgeführt werden, siehe F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **B** **1930**, *63*, 1868–1885.
- [12] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.
- [13] M. E. Ogliauro, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 261–367, zit. Lit.
- [14] Da Cyclopentadienone ausgezeichnete Dienophile sind, haben wir die Umsetzung von **8a** und **8e** mit einer Reihe von Alkinen, z.B. Acetylendicarbonsäuredimethylester, 3-Hexin, Diphenylacetylen, Diphenylbutadiin und 1,6-Bis(trimethylsilyl)-1,3,5-hexatriin, untersucht. Darüber werden wir an anderer Stelle in Zusammenhang mit Vorstufen von Graphinen berichten. Siehe: a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature* **1994**, *369*, 199–207.
- [15] Über die Bildung von Decaphenylferrocen unter ähnlichen Bedingungen berichten H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1827–1829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1731–1733.
- [16] Weitere stabile Cyclopentadienyl-Radikale: a) K. Ziegler, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *445*, 266–282; b) H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1027–1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 971–973; c) H. Sitzmann, H. Bock, R. Boese, T. Dezember, Z. Havlas, W. Kainz, M. Moschersch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12003–12009; d) R. H. Lowack, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 25–32.
- [17] Im ¹³C-NMR-Spektrum des aus **13** und Chloranil gebildeten 1:1-Komplexes sind keine weiteren Komponenten erkennbar. Wir untersuchen derzeit den Mechanismus der Bildung von **14** in Gegenwart von Kieselgel.
- [18] G. Jeschke, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 431–438.
- [19] Dabei müssen gerätebedingte Artefakte, d.h. der lineare Abfall des Spin-Flip-Winkels unterhalb von etwa 3 MHz, berücksichtigt werden.
- [20] T. Chen, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* **1985**, *97*, 187–203.
- [21] K. Ziegler, L. Ewald, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *473*, 163–193.
- [22] a) M. J. Heeg, C. Janiak, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259–4261; b) C. Janiak, H. Schumann, C. Stader, B. Wrackmeyer, J. J. Zuckerman, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1745–1751.

Enantioselektive Hydrierung an Platinkolloiden**

Helmut Bönnemann* und Gerhard A. Braun

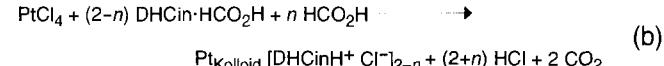
Metallkolloide von wenigen Nanometern haben Bedeutung in der Katalyseforschung wegen ihres hohen Anteils an Oberflächenatomen^[1]. Sie lassen sich als Katalysatoren in quasihomogener Phase verwenden^[2] oder dienen als Vorläuferverbindungen für Heterogenkatalysatoren^[3]. Ihre Stabilisierung in Lösung in der für die Katalyse notwendigen Konzentration gelingt durch Polymere^[4], Liganden^[5] oder Tenside^[6]. In mehreren Fällen wurde ein Einfluß des Stabilisators auf die katalytische Selektivität nachgewiesen^[7].

Hier berichten wir über eine chirale Induktion durch den Stabilisator in einer Kolloid-katalysierten Hydrierung. Am Beispiel eines Platinsols, das durch das protonierte Alkaloid Dihydrocinchonidin (DHCin) stabilisiert wird, untersuchten wir die steuernde Rolle des Stabilisators bei der enantioselektiven Hydrierung von Ethylpyruvat zu (*R*)-Ethylactat [Gl. (a)] in quasihomogener Phase.



Die enantioselektive Hydrierung von α -Oxoestern an heterogenen Platinkatalysatoren in Gegenwart von Cinchonaalkaloiden wurde von Y. Orito et al. erstmals beschrieben^[8]. Diese chiral modifizierten Heterogenkatalysatoren wurden in den letzten Jahren hinsichtlich Katalysatorpräparation^[9a], Katalysatorstruktur^[9b, c, d], Reaktionsbedingungen^[9e, f, g] und Kinetik^[9h, i] systematisch untersucht. Die Struktur des Modifizierers wurde variiert^[10a] und die Wechselwirkung zwischen Substrat und Alkaloid modelliert^[10b, c].

Zur Synthese kolloidalen Platins wird eine wässrige Platinsalzlösung in Gegenwart von protoniertem DHCin reduziert. Das wasserunlösliche Alkaloid wird dabei zunächst in das wasserlösliche Hydroformiat überführt und danach zu einer wässrigen Platintetrachloridlösung gespritzt. Das Formiat setzt sich zu Kohlendioxid um, und das entstehende Platinsol (**2**) wird durch das Hydrochlorid des Dihydrocinchonidins stabilisiert [Gl. (b)].



$$n = 0-1.75$$

Die Kolloide wurden mit hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht (Abb. 1)^[11]. Das Molverhältnis von Platin zu Dihydrocinchonidin während der Synthese bestimmt die Größe

[*] Prof. Dr. H. Bönnemann, Dipl.-Chem. G. A. Braun
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3062983

[**] Diese Arbeit ist Teil der geplanten Dissertation von G. A. Braun, RWTH Aachen. Sie wurde vom Bundesministerium für Bildung, Forschung, Technologie und Wissenschaft (FKZ 03 D00007 A2) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. Helmut Cölfen vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung/Teltow-Seehof danken wir für die Untersuchungen mit der analytischen Ultrazentrifuge.

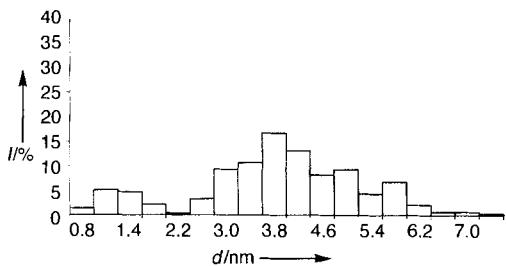
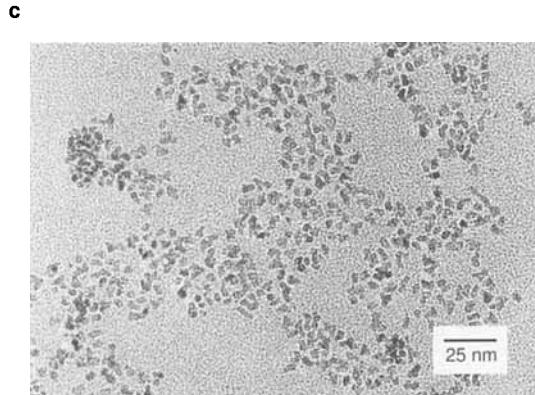
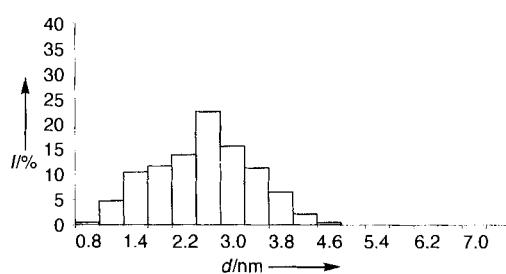
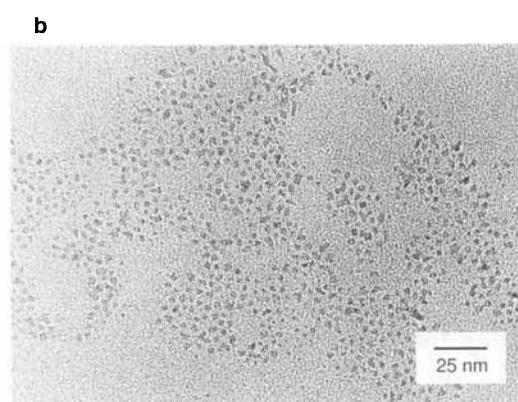
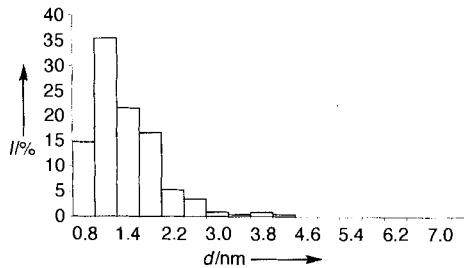
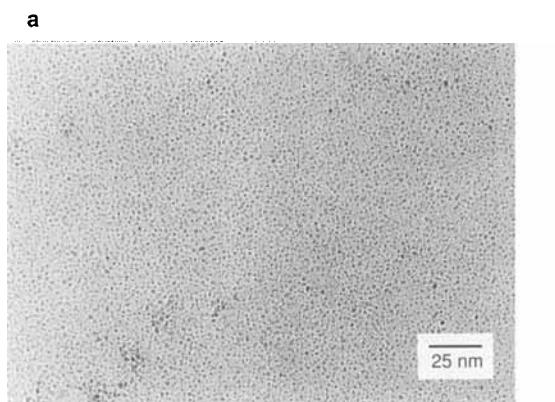


Abb. 1. Partikelgrößenverteilung von DHCin-stabilisierten Platinkolloiden in Abhängigkeit von der Stabilisatorkonzentration. Molarhälftnis von Platin zu DHCin bei der Synthese: a) 0.5, b) 1.25, c) 3.5. Die Verteilung wurde durch Ausmessen von mindestens 230 Partikeln an mehreren Stellen des Probenträgers ermittelt. d = Partikeldurchmesser, I = relative Häufigkeit.

der resultierenden Kolloide, wobei sich die Partikelgrößen zwischen 1.5 und 4 nm einstellen lassen (Abb. 2).

Das Platinol **2** wird mit Natriumhydrogencarbonat gefällt, filtriert, gewaschen und anschließend in verdünnter Essigsäure aufgenommen und gefriergetrocknet. Das resultierende schwarze Pulver wird an Luft gelagert und lässt sich in Wasser oder in Essigsäure unter Zugabe von Methanol vollständig peptisieren. Die isolierten Platinkolloide zeigen einen Metallgehalt von 40–50 % der Trockenmasse und sind nahezu chlорfrei.

Das isolierte Platinkolloid wird für die Hydrierung gemäß Gleichung (a) in einer 5:1-Mischung aus Essigsäure und Metha-

nol unter Zugabe von weiterem Dihydrocinchonidin peptisiert und die Katalyse in quasihomogener Phase durchgeführt. Es werden generell Enantiomerenüberschüsse von ca. 76 % er-

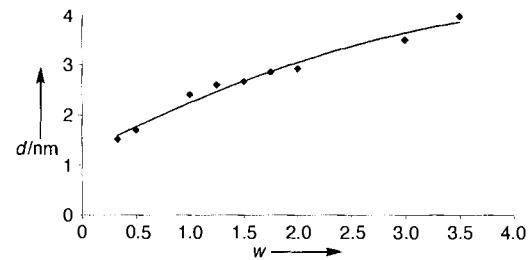


Abb. 2. Einfluß des Molarverhältnisses w von Platin zu DHCin während der Synthese der Kolloide auf deren Größe. d = Partikeldurchmesser.

reicht^[12]. Dihydrocinchonidin wirkt steuernd und stabilisierend: Bei abnehmender Alkaloidkonzentration verringert sich die Aktivität bei konstanter Enantioselektivität (Abb. 3). Dies

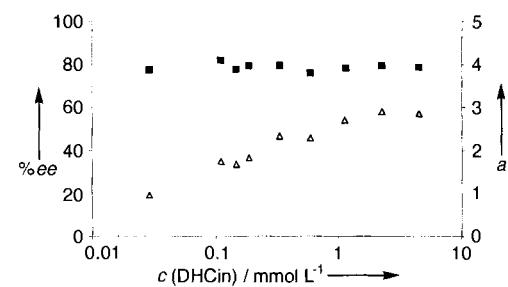


Abb. 3. Aktivität a (Δ) von kolloidalem Platin und Enantiomerenüberschuß (\blacksquare) bei der Hydrierreaktion (a) als Funktion der Konzentration c von Dihydrocinchonidin im Reaktionsmedium [16].

ist auf eine Zusammenlagerung der Kolloide in Lösung zurückzuführen, was sich mit UV/Vis-Untersuchungen^[13] belegen lässt. Durch diese Aggregation wird nur die zugängliche Oberfläche verringert, die chirale Induktion an den verbleibenden katalytisch aktiven Zentren jedoch nicht beeinflußt. Um die

Agglomeration zu verhindern, wurde Dihydrocinchonidin bei der Katalyse in fünfundzwanzigfachem molaren Überschuß zu Platin eingesetzt. Durch UV/Vis-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie und analytisches Ultrazentrifugieren vor und nach der Reaktion^[14] wurde nachgewiesen, daß unter diesen Bedingungen keine Agglomeration stattfindet. Für die Hydrierung wurden thermostatisierbare Glasreaktoren mit Strömungsbrecher und Begasungsrührer verwendet, die einen sehr guten Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigphase gewährleisten. Die Hydrierung erfolgte bei 12 °C und Atmosphärendruck; der Reaktionsverlauf wurde anhand des Wasserstoffverbrauchs verfolgt. In Tabelle 1 sind die verwendeten Kollodkatalysatoren, ihre Selektivitäten sowie die Turnover-Frequenzen (TOFs) aufgeführt.

Tabelle 1. Enantiomerenüberschüsse und TOF-Werte der katalytischen Hydrierung gemäß (a) an DHCin-stabilisierten Platinkolloiden unterschiedlicher Partikelgröße.

w [a]	d_{TEM} [nm] [b]	d_s [nm] [c]	Dispersion [d]	TOF [s ⁻¹]	% ee
0.5	1.5	2.0	0.57	1.1	76
1.25	2.6	3.0	0.38	1.1	74
3.5	3.9	4.7	0.22	0.9	78

[a] w ist das Molverhältnis von Platin zu DHCin bei der Synthese der Kolloide. [b] d_{TEM} ist der transmissionselektronenmikroskopisch bestimmte Partikeldurchmesser (Zahlenmittel). [c] d_s ist der über die Oberfläche gemittelte Partikeldurchmesser [15]. [d] Die Dispersion der Partikel wurde wie in Lit. [15] beschrieben berechnet.

Die Aktivität DHCin-stabilisierter Platinkolloide verringert sich als Folge abnehmender Dispersion mit zunehmender Partikelgröße (Abb. 4). Die Dispersion ist das Verhältnis der Zahl

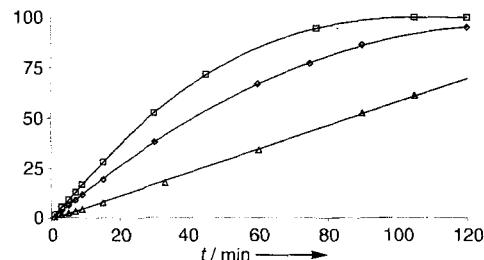


Abb. 4. Hydrierung von Ethylpyruvat an DHCin-stabilisierten Platinkolloiden unterschiedlicher Größe. Δ : $d_{TEM} = 3.9$ nm; \circ : $d_{TEM} = 2.6$ nm; \square : $d_{TEM} = 1.5$ nm [16]. Auf der Ordinate ist der Umsatz in Prozent aufgetragen.

der Oberflächenatome zur Gesamtzahl der Atome und wurde über eine nach Scholten et al.^[15] abgeschätzte Dichte der Platinatome an der Oberfläche der Kolloide und ihren über die Oberfläche gemittelten Durchmesser errechnet. Zur Berechnung der TOF wurden alle Oberflächenatome als katalytisch aktiv angenommen. Es zeigt sich *kein* Einfluß der Partikelgröße auf die TOF (Tabelle 1). Der Enantiomerenüberschuß ist ebenfalls von der Größe der Kolloide unabhängig (76 ± 2% ee). Bei Verwendung von Heterogenkatalysatoren wird dagegen von einer ausgeprägten Struktursensitivität berichtet^[9b].

DHCin-stabilisierte Platinkolloide können auf Aktivkohle und Siliciumdioxid adsorbiert werden. Die so erhaltenen Trägerkatalysatoren zeigen bei der Hydrierung gemäß Gleichung (a) unter 100 bar Wasserstoffdruck in Essigsäure Enantioselektivitäten (80% ee), wie sie für modifizierte konventionelle Heterogenkatalysatoren berichtet werden^[19].

Experimentelles

Synthese des Platinkolloids: In einem 250-mL-Zweihalskolben, der mit Königswasser und anschließend mit einer H_2SO_4/H_2O_2 -Mischung gespült worden ist, werden 0.208 g $PtCl_4$ (0.6 mmol) in 160 mL destilliertem Wasser gelöst. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler und einem Septum versehen und die Lösung im Ölbad auf Rückflußtemperatur erhitzt. Während der Synthese beträgt die Ölbadtemperatur 140 °C (± 5 °C). Durch das Septum wird eine Lösung von 0.355 g Dihydrocinchonidin (1.2 mmol) in 15 mL 0.1 M wäbriger Ameisensäure rasch zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wird anfangs trüb und beginnt sich nach wenigen Minuten schwarz zu färben. Ungefähr zehn Minuten nach der Schwarzfärbung ist die Reaktion abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wird in 200 mL einer gesättigten $NaHCO_3$ -Lösung gegossen und der entstehende schwarze Niederschlag mit einer G4-Fritte abfiltriert. Anschließend wird mit 400 mL halbgesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und danach mit Wasser gewaschen. Der schwarze Feststoff wird in 50 mL 1 M Essigsäure aufgenommen und durch Gefrierocknung vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 0.216 g eines schwarzen Pulvers, das sich rückstandslos in Wasser und Essigsäure/Methanol peptisiert lässt. Der Metallgehalt beträgt 41 Gew.-%, woraus sich eine Ausbeute von 71% bezogen auf eingesetztes Platin ergibt. Der Chlorgehalt liegt unter 0.5 Gew.-%. – Für die Präparation von Kolloiden mit anderen Partikelgrößen wird bei konstanter Menge an Platinsalz die Menge an Dihydrocinchonidin verringert.

Enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat an Platinkolloiden: In 70 mL einer 5:1-Mischung aus Essigsäure und Methanol werden 150 mg Dihydrocinchonidin gelöst und daraufhin 10 mg Platinkolloid (Partikelgröße 1.5 nm, 41 Gew.-% Platin-gehalt) peptisiert; die Dispersion wird anschließend 90 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die erhaltene Katalysatordispersion ist eine gelbbraune, klare Flüssigkeit. Sie wird im Rührreaktor auf 12 °C gekühlt, dreimal entgast und mit Wasserstoff gesättigt. Anschließend werden 5 mL Ethylpyruvat (48 mmol) im Wasserstoffgegenstrom zugegeben. Die Reaktion wird durch Einschalten des Rührers gestartet, wobei die Rührgeschwindigkeit 2000 Umdrehungen pro Minute beträgt, und bei Atmosphärendruck durchgeführt. Sie wird über den Wasserstoffverbrauch verfolgt und ist nach 120 Minuten abgeschlossen. Der Enantiomerenüberschuß wurde gaschromatographisch (6-*tert*-Butyldimethylsilyl-2,3-dimethyl- β -cyclodextrin/SE 54 als stationäre Phase) ermittelt und beträgt 76% ee.

Eingegangen am 8. Februar, ergänzte Fassung am 7. Mai 1996 [Z 8796]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Hydrierungen · Katalyse · Platinverbindungen

- [1] J. S. Bradley in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994, Kap. 6.
- [2] a) W. Hückel, *Katalyse mit kolloidalen Metallen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1927; b) A. Behr, N. Döring, S. Durowicz-Heil, B. Ellenberg, C. Kozik, C. Lohr, H. Schmidke, *Fat. Sci. Technol.* **1993**, 95, 2–12.
- [3] a) G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.* **1956**, 52, 1235; b) J. Turkevich, G. Kim, *Science* **1970**, 169, 873; c) M. Boutonnet, J. Kizling, V. Mintsa-Eya, A. Choplal, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *J. Catal.* **1987**, 103, 95–104; d) H. Bönnemann, R. Brinkmann, W. Brijoux, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 804–806; e) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, R. Fretzen, T. Joussen, B. Korall, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 323; f) D. G. Duff, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *Appl. Catal. A* **1995**, 133, 133–148; g) M. T. Reetz, S. A. Quaiser, R. Breinbauer, B. Tesche, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2956.
- [4] a) H. Hirai, Y. Nakao, N. J. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1978**, A12, 1117–1141; b) D. G. Duff, P. P. Edwards, J. Evans, J. T. Gauntlett, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. J. Kirkland, D. J. Smith, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 590–593; c) M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1000–1005.
- [5] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709–1727.
- [6] a) G. V. Lisichkin, A. Ya. Yuffa, V. Yu. Khinchagashvili, *Russ. J. Phys. Chem.* **1976**, 50, 1285; b) J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214; c) J. Blum, Y. Sisson, A. Zoran, *J. Mol. Catal.* **1981**, 11, 293; d) M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloid Surf.* **1982**, 5, 209; e) N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245; f) J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1988**, 76, 271; g) H. Bönnemann, W. Brijoux, T. Joussen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 324–326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 273; h) N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 400–409; i) M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401–7402.
- [7] a) M. Ohtaki, N. Toshima, M. Komiya, H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1433–1440; b) K. Nasar, F. Fache, M. Lemaire, J.-C. Béziat, M. Besson, P. Gallezot, *J. Mol. Catal.* **1994**, 87, 107–115.
- [8] Y. Orito, S. Imai, S. Niwa, *Nippon Kagaku Kaishi* **1979**, 1118.
- [9] a) J. T. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U. Blaser, *J. Mol. Catal.* **1990**, 61, 207–226; b) H. U. Blaser, H. P. Jalett, D. M. Monti, A. Baiker, J. T. Wehrli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 67, 147–155; c) M. Garland, H. P. Jalett, H. U. Blaser, *ibid.* **1991**, 59, 177–184; d) J. T. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U.

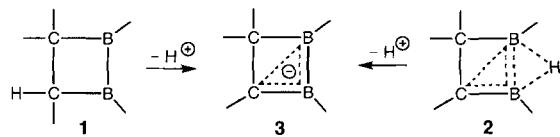
- Blaser, *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 195–203; e) H. U. Blaser, H. P. Jalett, D. M. Monti, J. F. Reber, J. T. Wehrli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *41*, 153–163; f) J. T. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U. Blaser, H. P. Jalett, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 245–257; g) H. U. Blaser, H. P. Jalett, J. Wiehl, *ibid.* **1991**, *68*, 215–222; h) M. Garland, H. U. Blaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7048–7050; i) U. K. Singh, R. N. Landau, Y. Sun, C. LeBlond, D. G. Blackmond, S. K. Tanielyan, R. L. Augustine, *J. Catal.* **1995**, *154*, 91–97.
- [10] a) B. Minder, T. Mailat, A. Baiker, G. Wang, T. Heinz, A. Pfaltz, *J. Catal.* **1995**, *154*, 371–378; b) O. Schwalm, J. Weber, B. Minder, A. Baiker, *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 271–279; c) K. E. Simons, P. A. Meheux, S. P. Griffiths, J. M. Sutherland, P. Johnston, P. B. Wells, A. F. Carley, M. K. Rajumon, M. W. Roberts, A. Ibbotson, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 465–474.
- [11] Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop HF 2000 der Firma Hitachi durchgeführt. Zur Präparation der TEM-Proben wurde das Kolloid in Wasser peptisiert und die Lösung auf ein mit Kohlenstoff belegtes Probennetz aus Kupfer getropft. Nach zwei Minuten wurde die kolloide Dispersion mit Zellstoff abgezogen und die Probe in das Mikroskop überführt. Wir danken der elektronenmikroskopischen Abteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung für die kritische Diskussion der Ergebnisse.
- [12] a) Nach Abschluß dieser Arbeit erhielten wir die persönliche Mitteilung (5. Oktober 1995) von H. U. Blaser, daß mit Polyvinylpyrrolidon(PVP)-stabilisierten Platinkolloiden in Reaktion (a) bei 100 bar Wasserstoffdruck und mit 2-Propanol als Lösungsmittel 65% ee erreicht werden. b) Collier et al. berichten über die enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat (bis 40% ee bei 17% Umsatz) an 2-Butanon-stabilisierten Platinkolloiden nach Zugabe von DHCin. Die Kolloide wurden durch Metallverdampfung präpariert und sind in hohem Maße agglomeriert: P. J. Collier, T. Goulding, J. A. Iggo, R. Whyman in *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Jannes, V. Dubois), Plenum Press, New York, **1995**, S. 105.
- [13] Die Absorption von Metallsolen im UV/Vis-Bereich wird durch Form und Größe der Metallpartikel beeinflußt. Die Agglomeration der Kolloide wurde UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen. Genaue Informationen über die UV/Vis-Spektroskopie von Metallsolen finden sich in D. G. Duff, P. P. Edwards, B. F. G. Johnson, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15934–15944, zit. Lit.
- [14] Für die TEM-Untersuchungen zur Agglomeration der Kolloide während der Katalyse wurden 5 mL der Reaktionslösung vor und nach der Reaktion in einer wäßrigen Lösung des Polymers PVP konserviert. Zur Konservierung von Metallkolloiden in PVP siehe die in Lit. [13] angegebene Arbeit.
- [15] Die Dichte der Platinatome an der Oberfläche der Kolloide beträgt $\rho_s = 1.25 \times 10^{19}$ Atomem⁻², wenn gleiche Anteile von (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen angenommen werden: J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers, A. M. L. Hustings, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, *27*, 151–206. Den über die Oberfläche gemittelten Durchmesser d_s erhält man mit $d_s = \sum n_i d_i^3 / (\sum n_i d_i^2)^{1/3}$, wobei n_i die Zahl der Partikel vom Durchmesser d_i ist. Die Dispersion wird berechnet mit $D = 6f M(\rho \sigma N d_s)^{-1}$, wobei f die prozentuale frei zugängliche Oberfläche des Partikels, M die relative Atommasse von Platin, ρ die Dichte von Platin, $\sigma = \rho_s^{-1}$ die durchschnittliche Oberfläche, die von einem Atom besetzt wird, und N die Avogadro-Zahl ist: J. L. Lemaitre, P. G. Menon, F. Delannay in *Characterization of Heterogeneous Catalysts* (Hrsg.: F. Delannay), Dekker, New York, **1984**, S. 299.
- [16] Die Hydrierung gemäß Gleichung (a) wurde in allen Fällen mit ca. 4 mg kolloidalem Platinmetall, 70 mL AcOH/MeOH und 5 mL Ethylpyruvat durchgeführt. Zur Berechnung der Aktivität α wurde der Verbrauch an Wasserstoff pro Minute in mL auf die Masse an eingesetztem Platin in mg bezogen. Dafür wurde der Wasserstoffverbrauch während der ersten 10 Minuten der Hydrierreaktion zugrunde gelegt.

1,2-Diboretanide: homoaromatische 2π-Elektronen-Verbindungen mit hohen Inversionsbarrieren**

Dirk Steiner, Heinz-Jürgen Winkler, Christian Balzereit, Thorsten Happel, Matthias Hofmann, Govindan Subramanian, Paul von Ragué Schleyer, Werner Massa und Armin Berndt*

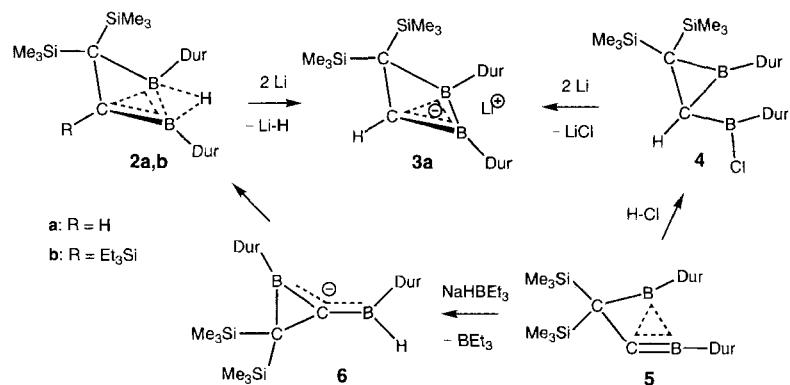
Professor Kurt Dehnicke zum 65. Geburtstag gewidmet

1,2-Diboretane mit Amino-Substituenten an den Boratomen haben die klassische Struktur **1**^[1]; bei 1,2-Diboretanen ohne solche Donor-Substituenten ist die nichtklassische Form **2** mit zwei Dreizentren-Zweielektronen(3c,2e)-Bindungen stabiler^[2].



Wir beschreiben hier 1,2-Diboretane **3**, die – als gemeinsame korrespondierende Base mit einer 3c,2e-Bindung – das Bindeglied zwischen klassischen und nichtklassischen 1,2-Diboretanen darstellen.

Das Lithium-1,2-diboretanid **3a** entsteht bei der Umsetzung des nichtklassischen 1,2-Diboretans **2a**^[2] und des Chlorborylborirans **4**^[3] mit Lithium in Diethylether. **2a** erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn das Methylenboran **5**^[4] zunächst mit Natriumtriethylborhydrid in Toluol zum Hydridaddukt **6** und dieses anschließend mit Cyclopentadien umgesetzt



wird. Die Konstitution von **3a** folgt aus den NMR-Daten (Tabelle 1), insbesondere aus der Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der Gerüstatome mit den für das unsubstituierte **3u** und **3u'** mit GIAO-MP2/tzp berechneten^[5] Werten (Tabelle 2)^[6]. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3a** im Kristall^[7].

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. D. Steiner, Dr. H.-J. Winkler, Dr. C. Balzereit, T. Happel, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28 89 17

Dr. M. Hofmann, Dr. G. Subramanian, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computer-Chemie-Centrum des Instituts für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. G. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoktoranden-Stipendium.