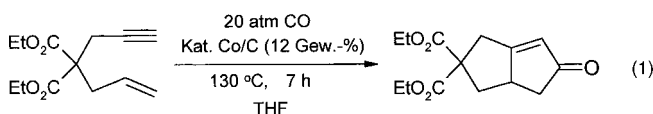


Cobalt auf Holzkohle: ein bequemer und preiswerter heterogener Pauson-Khand-Katalysator**

Seung Uk Son, Sang Ick Lee und Young Keun Chung*

Obgleich auf dem Gebiet der durch Übergangsmetalle vermittelten (oder katalysierten) Synthese von Cyclopentenonen aus leicht zugänglichen Substraten^[1] viele Erfolge erzielt wurden, gibt es hier noch immer keine industriellen Anwendungen. Um Prozesse für Umsetzungen im größeren Maßstab zu entwickeln, ist die Heterogenisierung eines homogenen Systems eine unabdingbare Voraussetzung. Kürzlich haben wir mit Cobalt auf mesoporösem Kieselgel das erste heterogene Katalysatorsystem für die Pauson-Khand-Reaktion beschrieben.^[2] Polymergebundene Cobaltcarbonylkomplexe wurden als Katalysator für die intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion vorgestellt,^[3] doch ihre katalytische Aktivität war gering. Das System Cobalt auf mesoporösem Kieselgel ist ein recht effektiver Katalysator für die intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion, aber weit weniger aktiv in der intermolekularen. Außerdem ist mesoporöses Kieselgel nicht leicht erhältlich. Angesichts der Nachteile von Cobalt auf mesoporösen Materialien bemühte man sich intensiv, besser geeignete Träger zu finden. Wir berichten hier über das neue Katalysatorsystem Cobalt auf Holzkohle (Co/C). Dieses heterogene Katalysatorsystem besticht durch exzellente katalytische Eigenschaften sowohl in der intra- als auch in der intermolekularen Pauson-Khand-Reaktion [Gl. (1)]. Es ist



recht stabil und kann wiederverwendet werden. Überhaupt haben Katalysatorsysteme aus Übergangsmetallen auf Holzkohle in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erregt.^[4]

Das Katalysatorsystem wurde durch thermische Zersetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Gegenwart kommerziell erhältlicher Holzkohle in THF unter Rückfluss hergestellt.^[5] Die katalytische Aktivität von Co/C hängt stark von der Menge des abgeschiedenen Cobalts ab. Mit weniger als 7,5 Gew.-% Cobalt trat keine katalytische Reaktion ein. Die optimale Beladung mit Cobalt lag bei ca. 12 Gew.-%. Die IR-Spektren des geträgerten Katalysators zeigen keine Carbonylabsorptionsbande, was die vollständige Zersetzung des Metallcarbonyls

bestätigt. Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) des geträgerten Katalysators zeigen Peaks von hexagonal dichtgepacktem Cobalt wie das kompakte Metall.^[6] Eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM-) Aufnahme des geträgerten Katalysators (Abbildung 1) zeigt, dass die Cobaltatome nicht homogen auf der Oberfläche der Holzkohle verteilt sind, sondern 100–1000 nm große metallische Cobaltpartikel bilden. Das schwarze Co/C-Material ist ferromagnetisch und kann leicht durch Filtration oder mit einem Magneten abgetrennt und so zurückgewonnen werden.

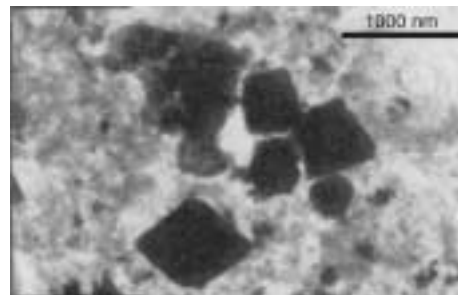


Abbildung 1. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Co/C.

Der Anwendungsbereich dieses Katalysators wurde an mehreren Substraten sowohl in der intra- als auch in der intermolekularen Variante der Pauson-Khand-Reaktion untersucht. Einige repräsentative Resultate, die unter Standardbedingungen erhalten wurden, sind in Tabelle 1 angegeben. Die intramolekulare Cycloaddition verlief mit monosubstituierten Olefinen (Nr. 1–4) unabhängig von den Substituenten an der Dreifachbindung glatt, während das interne Olefin unter Nr. 5 eine relativ lange Reaktionszeit benötigte. Aus Heteroatom-verbrückten Eninen wurden die entsprechenden aza- (Nr. 4) und oxabicyclischen Verbindungen (Nr. 3 und 5) erhalten. Die Ausbeuten der intramolekularen Reaktionen sind in den meisten Fällen nahezu quantitativ. Bei intermolekularen Cycloadditionen mit dem Co/C-System hat die Substratstruktur in den meisten Fällen kaum einen Einfluss auf das Ergebnis. Zufrieden stellende Ergebnisse wurden mit einfachen terminalen Alkinen (Nr. 6 und 7), einem konjugierten Alkin (Nr. 8) und einem Diin (Nr. 10) erzielt. Ein *n*-Alkylhalogenid-substituiertes Alkin (Nr. 9)^[7] war hingegen kein geeignetes Substrat für das Co/C-System. Mit dem Diin (Nr. 10) fand eine doppelte Pauson-Khand-Reaktion^[8] statt, ein [2+2+2]-Cycloadditionsprodukt wurde nicht beobachtet.

Der wichtigste Vorteil der heterogenen gegenüber der homogenen Katalyse besteht in der Möglichkeit, den Katalysator nach der Reaktion durch einfache Filtration zurückzugewinnen. Bei der intramolekularen Pauson-Khand-Reaktion nach Gleichung (1) konnte das Katalysatorsystem zehnmal ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden (Tabelle 2). Die maximale Wiederverwendbarkeit wurde nicht bestimmt. Die Wiederverwendbarkeit setzt voraus, dass praktisch kein Cobalt von der Oberfläche der Holzkohle ausblutet. Einer Elementaranalyse (Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)) der

[*] Prof. Y. K. Chung, S. U. Son, S. I. Lee
School of Chemistry and Center for Molecular Catalysis
Seoul National University
Seoul 151-747 (Korea)
Fax: (+82)2-889-1568

[**] Diese Arbeit wurde von der Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF; 1999-1-122-001-5) und vom Center for Molecular Catalysis gefördert. Wir danken Prof. T. Hyeon und S.-W. Kim, Seoul National University, für die Überlassung von mesoporösem Kohlenstoff und S.U.S. und S.I.L. danken für ein BK21-Stipendium.

Tabelle 1. Pauson-Khand-Reaktion mit verschiedenen Substraten.^[a]

Nr.	Substrat	Produkt	<i>p</i> [atm]	<i>t</i> [h]	Ausb. ^[b] [%]
1			20	18	98
2			20	7	93
3			20	18	98
4			20	7	98
5			30	24	61
6			30	18	98
7			30	18	98
8			30	18	98
9			30	18	22
10			30	48	89

[a] Es wurden 0.1 g Co/Holzkohle (12 Gew.-% Co) als Katalysator und 1.26 (Nr. 1–5) oder je 1.64 mmol Substrat (Nr. 6–10) eingesetzt. Ts = H₃CC₆H₄SO₂.

[b] Ausbeute an isoliertem Produkt.

Tabelle 2. Test zur Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Testreaktion war die Umsetzung nach Gleichung (1).^[a]

Durchlauf	Katalysator	Ausb. [%] ^[b]
1	Co/Holzkohle (12 Gew.-%)	91
2	aus Durchlauf 1	98
3	aus Durchlauf 2	95
4	aus Durchlauf 3	97
5	aus Durchlauf 4	98
6	aus Durchlauf 5	95
7	aus Durchlauf 6	98
8	aus Durchlauf 7	98
9	aus Durchlauf 8	98
10	aus Durchlauf 9	95

[a] 0.1 g Katalysator und 1.26 mmol Substrat wurden eingesetzt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt.

Reaktionsmischung nach Durchführung der Reaktion zufolge hatten sich weniger als 0.1 ppm des Cobalts vom Träger gelöst.

Wir haben auch Graphit und mesoporösen Kohlenstoff als Trägermaterial untersucht. Interessanterweise sind die katalytischen Aktivitäten von Cobalt auf Graphit und auf mesoporösem Kohlenstoff nahezu gleich derjenigen von Cobalt auf Holzkohle, obgleich jene Träger recht unterschiedliche Oberflächen und Strukturen aufweisen. Die XRD- und TEM-Studien von Cobalt auf Graphit oder auf mesoporösem Kohlenstoff zeigen ebenfalls die Peaks für hexagonal dichtgepacktes metallisches Cobalt, und zwar in der gleichen Intensität wie bei Cobalt auf Holzkohle. Daher ist davon auszugehen, dass die katalytische Aktivität maßgeblich vom Zustand des metallischen Cobalts auf dem Trägermaterial und nicht von der Art des Kohlenstoffträgers abhängt.

Cobalt auf Holzkohle ist somit ein preiswerter und hoch-effektiver heterogener Katalysator für die intra- und die intermolekulare Pauson-Khand-Reaktion. Insbesondere wegen seiner Wiederverwendbarkeit und wegen der einfachen

experimentellen Durchführung ist dieses Katalysatorsystem interessant für die organische Synthese im Labor-, aber auch im Industriemaßstab.

Experimentelles

Das in Gleichung (1) gezeigte Enin (0.30 g, 1.26 mmol) wurde mit Co/C (0.10 g, 12.2 Gew.-% Co) in 15 mL THF unter Kohlenmonoxid (20 atm bei Raumtemperatur) 7 h auf 130 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung und säulen-chromatographischer Reinigung wurde das entsprechende Cyclopentenon in 92 % Ausbeute erhalten.

Charakterisierung des Produktes unter Nr. 10 in Tabelle 1: IR (NaCl): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (s); Schmp. 51 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.16$ (s, 2H), 6.28 (m, 2H), 6.20 (m, 2H), 2.90 (br.s, 2H), 2.70 (br.s, 2H), 2.66 (br.s, 2H), 2.27 (m, 2H), 2.15 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 4H), 1.49 (q, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 4H), 1.37 (q, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 1.36 (d, $J = 9.2 \text{ Hz}$, 2H), 1.19 (d, $J = 9.2 \text{ Hz}$, 2H); C,H-Analyse (%): ber.: C 83.29, H 7.89; gef.: C 83.36, H 7.97.

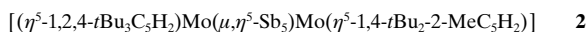
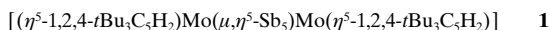
Eingegangen am 2. Juni 2000 [Z15213]

- [1] a) P. L. Pauson in *Organometallics in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1987**, S. 233; b) N. E. Shore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081; c) N. E. Shore, *Org. React. (NY)* **1991**, *40*, 1; d) N. E. Shore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1037; e) N. E. Shore in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Elsevier, New York, **1995**, S. 703; f) O. Geis, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 911; g) Y. K. Chung, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 297; h) K. M. Brummond, J. L. Kent, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3263.
- [2] S.-W. Kim, S. U. Son, S. I. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1550.
- [3] A. C. Comely, S. E. Gibson, N. J. Hales, *Chem. Commun.* **2000**, 305.
- [4] a) B. H. Lipshutz, P. A. Blomgren, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5819; b) B. H. Lipshutz, T. Tomioka, P. A. Blomgren, J. A. Sclafani, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 164; c) J. Phillips, J. Weigle, M. Herskowitz, S. Kogan, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *173*, 273; d) E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *173*, 259; e) A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes, I. Rodríguez-Ramos, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *173*, 313; f) T. A. Kainulainen, M. K. Niemelä, A. O. I. Krause, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *122*, 39.
- [5] Holzkohle (2.0 g, WAKO Pure Chemical Industry) wurde in einem Rundkolben mit Hahn im Vakuum ausgeheizt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Suspension von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0.50 g) und Holzkohle (1.0 g) in 30 mL THF wurde in einem 50-mL-Rundkolben mit Hahn 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff abfiltriert, mit Hexan, Diethylether und CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum 1 d getrocknet. Man erhielt 1 g Co/C mit einer Cobaltbeladung von 12.2 Gew.-% (ICP-AES).
- [6] JCPDS, International Center for Diffraction Data, Datei-Nr. 05-0727.
- [7] A. de Meijere, A. Kaufmann, R. Lackmann, H.-C. Militzer, O. Reiser, S. Schömenauer, A. Weier in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Berlin, **1989**, S. 255.
- [8] a) B. Y. Lee, Y. K. Chung, N. Jeong, Y. Lee, S. H. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8793; b) N. Y. Lee, Y. K. Chung, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3145; c) J. W. Kim, Y. K. Chung, *Synthesis* **1998**, 143.

Stabilisierung eines Pentastibacyclopentadienyl-Liganden in den Tripeldecker-Sandwich-Komplexen $[(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Mo}]_2\text{-}(\mu, \eta^5\text{-Sb}_5)$ und $[(\eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{-Mo}(\mu, \eta^5\text{-Sb}_5)\text{Mo}(\eta^5\text{-}1,4\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}2\text{-MeC}_5\text{H}_2)]^{**}$

Hans Joachim Breunig, Neil Burford und Roland Rösler*

Tripeldecker-Sandwich-Komplexe, die *cyclo*-($\eta^n\text{-E}_n$)-Liganden ($n = 5, 6$) enthalten, sind für $\text{E} = \text{P}, \text{As}^{[1-3]}$ gut bekannt. Obwohl elementare Pnicogene (weißer Phosphor, P_4 , und gelbes Arsen, As_4) die nächstliegenden Reagentien sind und auch in vielen Fällen verwendet wurden, sind auch Organophosphor-^[4] und Organoarsenringe^[1] sowie $[(\text{CO})_5\text{CrPCl}_3]^{[5]}$ als Quellen von Phosphor- bzw. Arsen-Elementliganden geeignet. Da ein Sb_4 -Molekül für präparative Zwecke nicht zur Verfügung steht, wurden andere Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Komplexen mit substituentenfreien Antimonliganden verwendet: Sowohl mit metallischem Antimon^[6a] als auch mit *cyclo*- Cp^*Sb_4 ^[6b] ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$) wurden Komplexe mit Sb_2 -Fragmenten synthetisiert. *cyclo*- $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ ^[7] erwies sich als vielseitiges Reagens für die Synthese von Komplexen mit Sb_2 - und *cyclo*- Sb_3 -Liganden.^[8] Verbindungen mit *cyclo*- Sb_5 -Liganden wurden als Zersetzungsprodukte in den Massenspektren der Sb_2 - und Sb_3 -Komplexe beobachtet, sie konnten aber in kondensierter Phase noch nicht nachgewiesen werden.^[8b] Wir berichten hier über die Stabilisierung des Pentastibacyclopentadienyl-Liganden *cyclo*-($\eta^5\text{-Sb}_5$) als Mitteldeck in den Tripeldecker-Sandwich-Komplexen **1** und **2**.



1 und **2** bilden sich, wenn ein Gemisch aus *cyclo*- $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ und $[\text{Cp}''(\text{CO})_3\text{MoCH}_3]$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-}1,2,4\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$)^[9] in Dekalin erhitzt wird. Es überrascht nicht, dass $[(\text{Cp}''\text{Mo}(\text{CO})_2)_2](\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ **3** ein Nebenprodukt dieser thermischen Reaktion ist. Unerwartet ist jedoch die Bildung des Komplexes **2** durch Substitution einer der *tert*-Butylgruppen, die sich in Position 1 oder 2 an einem der Cyclopentadienylringe von **1** befinden, durch eine Methylgruppe. Die Komplexe **1** und **2** konnten durch präparative Säulenchromatographie nicht getrennt werden. Nach der chromatographischen Tren-

[*] Dr. R. Rösler, Prof. Dr. N. Burford
Dalhousie University, Department of Chemistry
Halifax, NS, B3H 4J3 (Kanada)
Fax: (+1) 902-494-1310
E-mail: rroesler@is.dal.ca

Prof. Dr. H. J. Breunig
Fachbereich 2 der Universität Bremen
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada unterstützt. Wir danken dem Killam Trust für ein Postdoc-Stipendium (R.R.) sowie Dr. Robert McDonald, University of Alberta, Department of Chemistry, für die röntgenographische Untersuchung von **2**.