

- [8] Kita et al. beschrieben Oxidationen von phenolischen Amiden mit hypervalenten Iodreagentien: a) Y. Tamura, T. Yakura, J.-i. Haruta, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3927–3930; b) Y. Kita, T. Yakura, H. Tohma, K. Kikuchi, Y. Tamura, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1119–1120; c) Y. Kita, H. Tohma, K. Kikuchi, M. Inagaki, T. Yakura, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 435–438.
- [9] Während unserer Versuche zu oxidativen Azaspiroanellierungen beschrieben Ciufolini und Mitarbeiter neuartige oxidative Cyclisierungen zu Oxazolinen ausgehend von Tyrosin-Tyrosin-Dipeptiden: a) N. A. Braun, M. A. Ciufolini, K. Peters, E.-M. Peters, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4667–4670; b) N. A. Braun, J. D. Bray, M. A. Ciufolini, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4985–4988; c) N. A. Braun, M. Ousmer, J. D. Bray, D. Bouchu, K. Peters, E.-M. Peters, M. A. Ciufolini, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4397–4408. Dieser Reaktionstyp ist mit einigen oxidativen Spiroanellierungen verwandt, z. B.: d) A. V. R. Rao, M. K. Gurjar, P. A. Sharma, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6613–6616; e) P. Wipf, Y. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5477–5480; f) P. Wipf, Y. Kim, P. C. Fritch, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7195–7203; g) P. Wipf, Y. Kim, D. M. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11106–11112; h) A. McKillop, L. McLaren, R. J. K. Taylor, R. J. Watson, N. Lewis, *Synlett* **1992**, 201–203; i) A. McKillop, L. McLaren, R. J. K. Taylor, R. J. Watson, N. J. Lewis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 1385–1393; j) K. Marshall Aubart, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 16–22; k) D. Yang, M.-K. Wong, Z. Yan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4179–4184.
- [10] Anwendungen der Aldolreaktion in Synthesen von Bicyclo[3.3.1]nonanen und Azabicyclo[3.3.1]nonanen: a) W. A. Kinney, G. D. Crouse, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4986–5000; b) R. J. K. Taylor, S. M. Turner, D. C. Horwell, O. W. Howarth, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 2145–2150; c) H.-J. Teuber, C. Tsaklakidis, J. W. Bats, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 781–787; d) S. Patir, P. Rosenmund, P. H. Götz, *Heterocycles* **1996**, *43*, 15–22.
- [11] **6** wurde aus dem bekannten Aminoester **7** folgendermaßen hergestellt: 1) 4-Nitrobenzolsulfonylchlorid, $i\text{Pr}_3\text{NEt}$, CH_2Cl_2 , RT, 0.5 h, 88%; 2) MeI, K_2CO_3 , DMF, RT, 1 h, 91%; 3) AlCl_3 , EtSH, CH_2Cl_2 , RT, 2.5 h, 92%; 4) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, THF, 0°C , 1 h; dann RT, 2 h, 94%; 5) $\text{SO}_3 \cdot \text{Pyr}$, DMSO, $i\text{Pr}_3\text{NEt}$, RT, 10 min, ca. 100% (**6** wurde als Rohprodukt weiter umgesetzt).
- [12] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849–3862.
- [13] T. Fukuyama, C.-K. Jow, M. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6373–6374.
- [14] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165–185.
- [15] **4** wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt, da teilweise Epimerisierung an C5 während der Kieselgelchromatographie auftrat. Zur Stabilität und Chemie von optisch aktiven α -Aminoaldehyden: A. G. Myers, D. W. Kung, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3236–3237.
- [16] **5** war die Hauptkomponente einer Mischung aus drei Aldolcyclisierungsprodukten. Das äquatoriale C6-Epimer von **5** wurde in ca. 19% Ausbeute gebildet und eine Verbindung, für die eine C6-C9-Aldolproduktstruktur postuliert wird, wurde in ca. 21% Ausbeute erhalten.
- [17] Diese Aldolreaktion ergibt Verbindung **5** in 17% Ausbeute und 12% des postulierten C6-C9-Aldolproduktes, siehe Lit. [16]. Bisher gelang es nicht, das C6-Epimer von **5** in unserer Synthese zu nutzen.
- [18] a) O. Mitsunobu, K. Kato, J. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6510–6511; b) D. A. Campbell, J. C. Bermak, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 658–660.
- [19] Die Ergebnisse von COSY-, HMQC- und ROESY-NMR-Experimenten waren in Einklang mit der Struktur von **11**. Zusätzlich zu **11** wurde durch Eliminierung ein C8-C9-Alken in 17% Ausbeute gebildet.
- [20] Mitsunobu-Reaktionen sind empfindlich gegenüber der sterischen Umgebung; seitenselektive Modifikationen von Diolen sind daher möglich, siehe z. B.: a) D. A. Evans, J. R. Gage, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9434–9453; b) R. S. Coleman, J. R. Fraser, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 385–392.

Zur Laserpuls-Präparation reiner Enantiomere aus einem Racemat: quantenmechanische Modellsimulation für $\text{H}_2\text{POSH}^{**}$

Yuichi Fujimura, Leticia González, Kunihito Hoki, Dominik Kröner, Jörn Manz* und Yukiyo Ohtsuki

Die Laserpulskontrolle chemischer Reaktionen ist ein wichtiges Gebiet der Femtosekundenchemie.^[1] Nach theoretischen Entwürfen verschiedener Szenarien für die Laserpulskontrolle^[2–7] wurden entsprechende Experimente durchgeführt, und zwar zunächst für kleine,^[8–10] neuerdings aber auch für größere Moleküle, z. B. für die selektive Abspaltung von Liganden aus metallorganischen Komplexen.^[11] Eine besondere Herausforderung auf diesem Gebiet ist der Entwurf von Laserpulsen für die selektive Präparation von Enantiomeren. Der erste Vorschlag dazu stammt von Shapiro und Brumer.^[12] Demnach sollte ein prochiraler Eigenzustand eines symmetrischen Reaktanten ABA' zunächst derart in eine kohärente Überlagerung zweier Zustände mit entgegengesetzter Symmetrie angeregt werden, dass die ABA' -Symmetrie gebrochen wird. Anschließend sollte ein zweiter Laserpuls das so angeregte ABA' -System selektiv in Enantiomere $\text{AB} + \text{A}'$ oder $\text{A} + \text{BA}'$ photodissoziieren. Ein alternativer Vorschlag wurde – mit entsprechender Modellsimulation für H_2POSH – für orientierte Moleküle im Grundzustand ihrer Torsionsbewegung gemacht, welcher der kohärenten 50%:50%-Überlagerung von Links- und Rechts-Atropisomeren entspricht.^[13] Hierbei erzeugt ein optimaler Laserpuls letztendlich eine nahezu perfekte kohärente 50%:50%-Überlagerung der beiden niedrigsten Torsionszustände mit entgegengesetzter Symmetrie, sodass ein reines Enantiomer gebildet wird. Ein grundsätzlich anderer Weg wurde von Quack aufgezeigt: Demnach sollte man die verschiedenen Enantiomere selektiv anregen können, weil sie infolge der Schwachen Wechselwirkung geringfügig unterschiedliche Eigenenergien haben.^[14, 15] Ergänzend zu diesen Entwürfen^[12–15] wurden verschiedene Methoden zur nachfolgenden Laserpulskontrolle reiner Enantiomere entwickelt, z. B. ihrer Stabilisierung,^[16] oder zur selektiven Umwandlung eines Enantiomers in sein Spiegelbild^[17] oder in eine Überlagerung chiraler Wellenfunktionen.^[18]

Im Folgenden stellen wir erstmals einen Entwurf für Laserpulse zur Präparation eines reinen Enantiomers aus einem Racemat vor.^[19] Der entsprechende Anfangszustand ist eine inkohärente statistische Mischung von Enantiomerzuständen mit entgegengesetzter Chiralität, im Unterschied zu den beiden früheren Arbeiten,^[12, 13] welche den einfacheren

[*] Prof. Dr. J. Manz, Dr. L. González, D. Kröner
Institut für Chemie, Physikalische und Theoretische Chemie
Freie Universität Berlin
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-54792
E-mail: manz@chemie.fu-berlin.de
Prof. Y. Fujimura, K. Hoki, Dr. Y. Ohtsuki
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University, Sendai 980-8578 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (Projekt Ma 515/18-1) und der JSPS gefördert.

Fall eines ursprünglich einzig besetzten Eigenzustandes behandeln. Exemplarisch werden wir die zugehörige Laserpuls-induzierte molekulare Dynamik vom Racemat zum reinen Enantiomer mit Hilfe repräsentativer Wellenpakete für die Torsionsbewegung des vororientierten Modellsystems H₂POSH im elektronischen Grundzustand bei niedriger Temperatur simulieren.

H₂POSH kann als Links- oder Rechts-Atropisomer vorliegen, mit zugehörigen negativen oder positiven Werten des P-O-S-H-Diederwinkels ϕ .^[13] Das entsprechende Doppelminimumpotential V längs dieses Torsionswinkels ϕ wird gemeinsam mit den Eigenenergien $E_{v\pm}$ der Torsionseigenfunktionen $\Phi_{v\pm}(\phi)$ in Abbildung 1 gezeigt (übernommen aus Lit. [13]). Alle anderen Freiheitsgrade werden vernachlässigt.

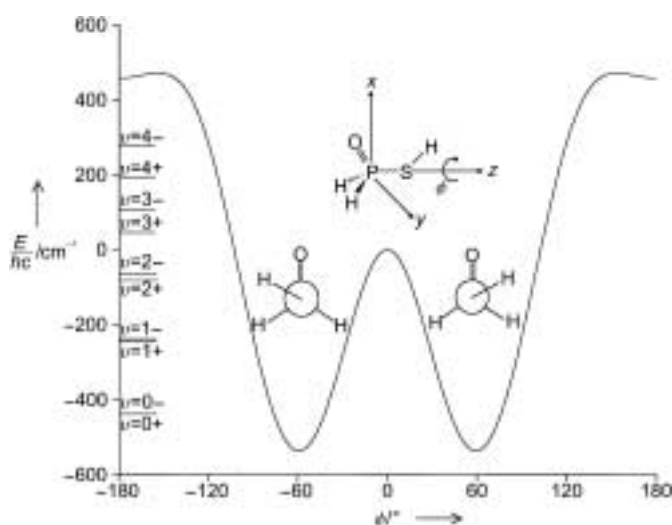


Abbildung 1. Doppelminimumpotential und Torsionsenergien des Modellsystems H₂POSH (Resultate von Ab-initio-Rechnungen aus Lit. [13]).

Für Energiewerte $E_{v\pm}$ unterhalb der Potentialbarriere bei $\phi = 0$ treten die Eigenfunktionen $\Phi_{v\pm}(\phi)$ als Dubletts von Torsionszuständen mit Quantenzahlen $v = 0, 1, 2$ für die Schwingung, sowie + oder – für die unterschiedlichen Symmetrien auf. Die zugehörigen Energielücken dreier Torsionsdubletts entsprechen Torsionstunnelzeiten von $\tau_v = 630, 20.9$ und 1.88 ps. Die Summen (+) oder Differenzen (–) der Torsionsfunktionen eines Dubletts ergeben die Torsionsfunktionen der Links- bzw. Rechts-Enantiomere [Gl. (1a) bzw. (1b)],^[20] welche im linken bzw. rechten Potentialtopf lokalisiert sind, Torsionseigenfunktionen $\Phi_{v\pm}(\phi)$ mit höheren Energien ($v = 3, 4$ usw.) sind dagegen delokalisiert.

$$\Psi_{vL} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{v+} + \Phi_{v-}) \quad (1a)$$

$$\Psi_{vR} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{v+} - \Phi_{v-}) \quad (1b)$$

Bei gegebener Temperatur T wird vorausgesetzt, dass sich das System anfangs im thermischen Gleichgewicht befindet, dargestellt durch die Dichte ρ mit der Zustandsfunktion Q [Gl. (2)].

$$\rho_{gl} = \sum_{v\pm} \Phi_{v\pm} \frac{e^{(-E_{v\pm}/k_B T)}}{Q} \Phi_{v\pm}^* \quad (2)$$

Betrachten wir den einfachen Fall niedriger Temperatur ($T < 40$ K), bei dem im Wesentlichen nur die beiden Torsions-eigenzustände des niedrigsten Dubletts nahezu gleich besetzt sind. Dann lässt sich die ursprüngliche ($t=0$) thermische Verteilung [Gl. (2)] näherungsweise als Summe gleicher Links- und Rechts-Enantiomereindichten schreiben [Gl. (3)].

$$\rho_{gl}(t=0) \approx \frac{1}{2}(\Phi_{0+}\Phi_{0+}^* + \Phi_{0-}\Phi_{0-}^*) = \frac{1}{2}(\Psi_{0L}\Psi_{0L}^* + \Psi_{0R}\Psi_{0R}^*) \quad (3)$$

Nun soll also ein Laserpuls entworfen werden, der diesen racemischen Anfangszustand in einen so gut wie reinen Enantiomerezustand überführt, z. B. für das Links-Enantiomer. Eine solche Laserpuls-getriebene Dynamik wird in semiklassischer Dipolnäherung durch Lösung der zugehörigen Liouville-von-Neumann-Gleichung (4) simuliert.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [\hat{H}, \rho] \quad (4)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamilton-Operator mit drei Beiträgen für die kinetische Torsionsenergie, für das Torsionspotential und für die Wechselwirkung des molekularen Dipols $\vec{\mu}$ mit dem elektrischen Feld $\vec{E}(t)$ des Laserpulses. Im Folgenden nehmen wir an, dass $\vec{E}(t)$ in Richtung der z -Achse propagiert, d. h. parallel zur P-S-Bindung der vororientierten Moleküle. Das Laserfeld $\vec{E}(t)$ wird dann mit Hilfe der in Lit. [6] entwickelten Methoden aus fünf linear x - oder y -polarisierten Einzelpulsen konstruiert, welche infolge von Symmetrienauswahlregeln nahezu perfekte selektive Torsionsübergänge induzieren. Im Detail haben die Dipolkomponenten μ_x und μ_y die Symmetrie + bzw. –,^[13] sodass die Wechselwirkung mit linear x - oder y -polarisierten Einzelpulsen ausschließlich entsprechende Übergänge zwischen Torsionszuständen gleicher bzw. entgegengesetzter Symmetrie induziert. Die Projektion der resultierenden Dichte $\rho(t)$ auf die Eigenzustände Ψ_{vL} bzw. Ψ_{vR} liefert dann deren Population P_{vL} bzw. P_{vR} .

Der Laserpuls, der das ursprüngliche Racemat in ein (fast) reines Enantiomer überführt, ist in Abbildung 2b dargestellt. Alle Einzelpulse sind 7 ps lang, und die entsprechenden Feldamplituden betragen $1.446, 0.611, 1.76, 0.08$ und 0.17 GV m⁻¹, die Frequenzen $352.75, 373.36, 372.7, 160.0$ bzw. 161.0 cm⁻¹ und die Phasen $0, 0, 25, 0$ bzw. 180° . Die resultierende Population P der Torsionszustände v der Links- und Rechts-Enantiomere ist in Abbildung 2c dargestellt. Am Ende des gesamten Laserpulses ist die Gesamtpopulation der Links-Enantiomere nahezu gleich eins, die der Rechts-Enantiomere dagegen praktisch gleich null; hinzu kommt eine sehr kleine Population der delokalisierten Torsionszustände.

Der Mechanismus für diese Laser-Präparation des Links-Enantiomers ist in Abbildung 2a dargestellt, indem jeweils die durch die fünf Einzelpulse induzierten Übergänge gezeigt werden. Der erste, y -polarisierte Teilpuls überführt den ursprünglich besetzten Φ_{0-} -Zustand nahezu vollständig in den angeregten Φ_{2+} -Zustand, ohne dabei gleichzeitig die anfängliche Besetzung des anderen Zustands Φ_{0+} zu beeinflussen. Anschließend überführen der zweite und dritte, linear y - bzw. x -polarisierte Einzelpuls den anfänglichen Φ_{0+} -Zustand in den Grundzustand Ψ_{0L} des Links-Enantiomers, ohne dabei die Besetzung des „geparkten“ Zustands Φ_{2+} zu ändern.

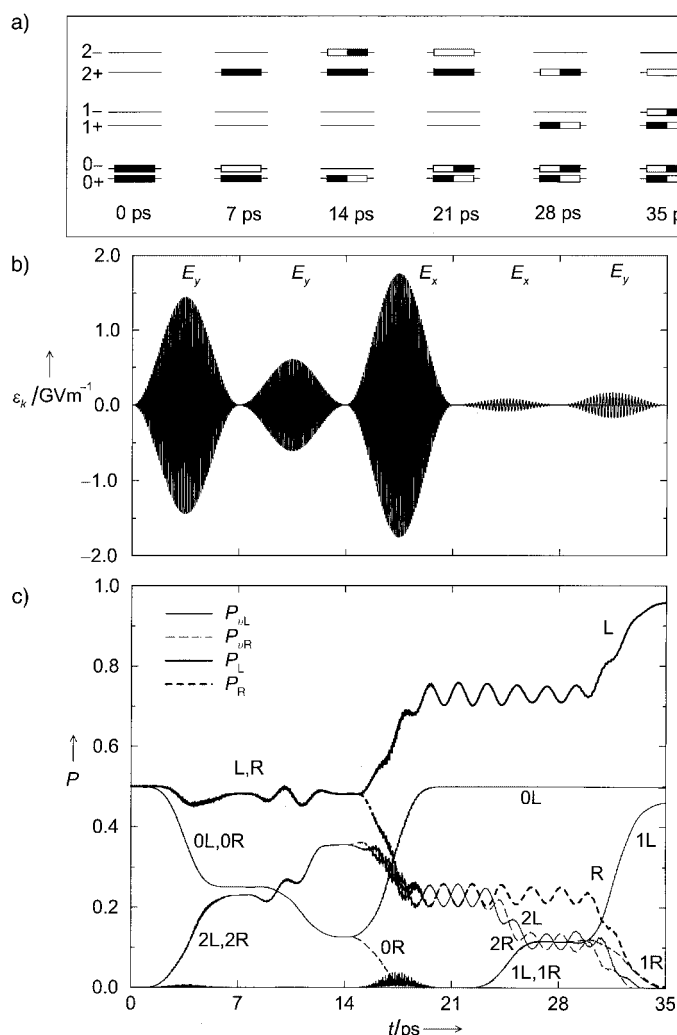


Abbildung 2. Selektive Laserpuls-Präparation des Links-Enantiomers aus einem Racemat aus Links- und Rechts-Atropisomeren des Modellsystems H_2POSH . a) Selektive Übergänge zwischen Torsionszuständen $\Phi_{v\pm}$, induziert durch die Teilpulse (siehe b). b) Elektrische Felder der linear x- oder y-polarisierten Teilpulse. c) Resultierende Populationen P_{vL} und P_{vR} der Torsionszustände $v=0, 1, 2$ sowie die Gesamtpopulationen P_L und P_R der Links(L)- und Rechts(R)-Enantiomere; kleinere Populationen der höher angeregten delokalisierten Zustände sind nicht dargestellt.

Dieses Zwischenergebnis wird erreicht, indem der ursprüngliche besetzte Zustand Φ_{0+} zur Hälfte in den angeregten Zustand Φ_{2-} und dieser in Φ_{0-} überführt wird, wo er dann kohärent mit dem verbliebenen anderen Anteil von Φ_{0+} derart konstruktiv wechselwirken kann, dass der Zielzustand des Links-Enantiomers Ψ_{0L} gebildet wird. Schließlich wird der „geparkte“ Zustand Φ_{2+} durch den vierten und fünften Teilpuls in analoger Weise in eine kohärente Überlagerung der angeregten Zustände Φ_{1+} und Φ_{1-} überführt, sodass der Zielzustand Ψ_{1L} des Links-Enantiomers entsteht, ohne die bereits vorhandene Population von Ψ_{0L} zu beeinträchtigen.

Als Bilanz erhält man also einen Laserpuls-induzierten Transfer des unerwünschten rechten Racemat-Anteils im Torsionsgrundzustand in den ersten angeregten Torsionszustand des gewünschten Links-Enantiomers, während der ursprünglich bereits vorhandene linke Racemat-Anteil in seinem Torsionsgrundzustand erhalten bleibt. Dieses Ge-

samtziel wird dadurch erreicht, dass die ursprünglich inkohärente Besetzung der beiden Anfangszustände (d.h. das Racemat) in eine inkohärente Besetzung zweier kohärenter Zustände (d.h. das Links-Enantiomer) überführt wird, wobei diese Kohärenzen in jeweils zwei Dublettzuständen durch den zweiten bis fünften Teilpuls erzielt werden. Nach dem gesamten Laserpuls bleibt die erhaltene Enantiomerenselektivität allerdings nur für die halbe Tunnelzeit ($\tau_1/2$) bestehen. Diese Zeit reicht jedoch grundsätzlich für die weitere nachfolgende Laserkontrolle oder für Folgereaktionen aus, die das reine Zielenantiomer stabilisieren sollten.^[16, 17]

Während der Laserpulse wirken auch Tunnelprozesse, aber ohne Beeinträchtigung der erzielten Lokalisierung, denn einerseits tunnelt der Zielzustand Ψ_{0L} hinreichend langsam (630 ps), andererseits kompensieren sich die schnelleren Tunnelprozesse der vorübergehend angeregten Zustände Ψ_{1L} und Ψ_{1R} bzw. Ψ_{2L} und Ψ_{2R} gegenseitig, weil sie nahezu gleich stark besetzt wurden.

Wir konnten somit zeigen, dass ein vororientiertes Racemat mit einem linear polarisierten Laserpuls in ein reines Enantiomer umgewandelt werden kann. In unserer Modellsimulation war die Temperatur so tief, dass anfangs nur das niedrigste Dublett von Torsionszuständen besetzt ist. Der hier vorgestellte Mechanismus lässt sich auch für höhere Temperaturen verallgemeinern, wobei dann Übergänge in weitere „geparkte“ Zustände erforderlich sind, gefolgt von nachfolgenden Übergängen in angeregte Zustände des Zielenantiomers. Diese Ergebnisse sollten auch auf rotierende Moleküle übertragen werden können, z. B. solche, die um die ausgerichtete P-S-Bindung rotieren.^[21] Die linear polarisierten Laserpulse, welche für unseren Modellfall ein links- bzw. rechtshändiges Koordinatensystem definieren, werden dann durch zirkular polarisierte Laserpulse ersetzt. Details dieses verallgemeinerten Modells werden an anderer Stelle veröffentlicht. Unsere Ergebnisse dienen auch als Referenz für komplexere Fälle, welche die konkurrierenden Effekte der intramolekularen Umverteilung von Schwingungsenergie einschließen.

Eingegangen am 8. Februar,
veränderte Fassung am 25. Mai 2000 [Z14670]

- [1] „Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution“: A. Zewail, *Nobel Symp.* **1997**, 101, 1–53; A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2688–2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2586–2631.
- [2] D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 5013–5018.
- [3] P. Brumer, M. Shapiro, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 257–282.
- [4] S. Shi, A. Woody, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 6870–6883.
- [5] M. Sugawara, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5646–5655.
- [6] M. V. Korolkov, J. Manz, G. K. Paramonov, *Adv. Chem. Phys.* **1997**, 101, 327–343.
- [7] „Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution“: J. Manz, *Nobel Symp.* **1997**, 101, 80–318.
- [8] T. Baumert, M. Großer, R. Thalweiser, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 3753–3756.
- [9] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, A. H. Zewail, *Nature* **1992**, 355, 66–68.
- [10] R. J. Gordon, S. A. Rice, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 601–641.
- [11] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **1998**, 282, 919–922.

- [12] M. Shapiro, P. Brumer, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8658–8661.
 [13] Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, J. Manz, Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 306, 1–8; Corrigendum: Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, J. Manz, Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310, 578–579.
 [14] M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132, 147–153.
 [15] M. Quack in *Femtosecond Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), VCH, Weinheim, **1995**, S. 781–818, zit. Lit.
 [16] J. Shao, P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9935–9941.
 [17] R. Marquardt, M. Quack, *Z. Phys. D* **1996**, 36, 229–237.
 [18] J. A. Cina, R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2531–2536.
 [19] Nach Einreichung dieser Arbeit wurde ein alternativer Entwurf zu dieser Problematik vorgestellt: M. Shapiro, E. Frishman, P. Brumer, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 1669–1672.
 [20] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, 43, 805–826.
 [21] C. M. Dion, A. D. Bandrauk, O. Atabek, A. Keller, H. Umeda, Y. Fujimura, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 215–223.

Übergangsmetallkatalysierte Herstellung von Grignard-Verbindungen**

Borislav Bogdanović* und Manfred Schwickardi

Eine Vielzahl von Organohalogeniden, insbesondere aromatische, heteroaromatische und vinyliche Chlorverbindungen, reagieren mit Magnesiumpulver oder -spänen nur zögernd, in geringen Ausbeuten oder überhaupt nicht. Im Rahmen der Arbeiten über die so genannten anorganischen Grignard-Reagentien [AGR, siehe Gl. (1)]^[1] ist es uns gelungen, effiziente Übergangsmetallkatalysatoren für die Umwandlung von reaktionsträgen Organochloriden in die entsprechenden Grignard-Verbindungen zu entwickeln, wobei handelsübliche Magnesiumpulver zum Einsatz kommen.^[2] Im Folgenden wird die Methode anhand einiger als schwierig herstellbar geltender Grignard-Verbindungen vorgestellt und die mögliche Rolle der AGR als Katalysatoren diskutiert.

Die Katalysatoren für die Bildung von Grignard-Verbindungen erhält man durch Reaktion von Übergangsmetallhalogeniden, -alkoholaten oder -amiden (Präkatalysatoren) in Gegenwart des Magnesiums im Überschuss mit einer Grignard- oder einer anderen Organomagnesium-Verbindung üblicherweise in THF. Die zur Bildung des Katalysators erforderliche Grignard-Verbindung wird zu diesem Zweck bevorzugt in situ aus einem Organohalogenid, wie Ethylbromid, und dem im Überschuss vorhandenen Magnesium gebildet. Am aktivsten erwiesen sich bisher Fe-Katalysatoren und als Cokatalysatoren MgCl_2 und 9,10-Diphenylanthracen (DPA).^[2]

Der Einfluss der Variation der Präkatalysatoren, der Cokatalysatoren und der Reaktionsbedingungen auf die Katalyse der Grignard-Bildung wurde unter anderem am Beispiel von 1-Chlornaphthalin als reaktionsträgem Organochlorid untersucht (Tabelle 1). Beim Einsatz des aus Mg, EtBr, FeCl_2 und MgCl_2 erhaltenen Katalysators entsteht 1-Naphthylmagnesiumchlorid **1** in 76.7 % Ausbeute innerhalb

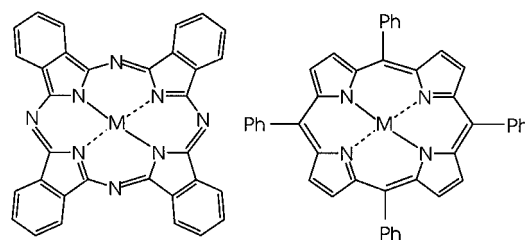
Tabelle 1. Katalysierte Herstellung von 1-Naphthylmagnesiumchlorid **1** aus 1-Chlornaphthalin und Mg-Pulver in THF.

Nr.	EtBr ^[a] [Mol-%]	Präkat. ^[a] (2.0 Mol-%)	MgCl_2 ^[a] [Mol-%]	Alterung ^[b] [min]	T [°C]	Ausb. [%] ^[c] (t [h]) ^[d]
1	1.1	FeCl_2	5.0	2	22–Sdp.	76.7 (1), 82.3 (18)
2	1.1	FeCl_2	5.0	70	22–26	16.7 (3), 35.2 (18)
3	1.1	FeCl_2	–	3	22–Sdp.	68.5 (1), 73.7 (20)
4 ^[e]	0.5	FeCl_2	5.0	10	21–Sdp.	80.6 (1), 82.7 (4)
5	0.5	MnCl_2	5.0	30	23–62	62.2 (2), 66.5 (19)
6	1.1	2a	–	100	22–Sdp.	77.0 (1), 84.0 (6)
7	0.5	2b	–	40	22–Sdp.	87 (2)
8	0.5	3a	–	60	22–Sdp.	95 (2)
9	0.9	3c	–	45	22–Sdp.	69 (0.5)
10	0.9	3d	–	45	22–Sdp.	78 (4)

[a] Bezogen auf 1-Chlornaphthalin. [b] Zeitspanne zwischen der Zugabe des Präkatalysators bis zum Anfang der Zugabe des 1-Chlornaphthalins. [c] Bestimmt durch acidimetrische Titration. [d] Nach beendeter Zugabe des 1-Chlornaphthalins. [e] Versuch in Monoglyme; in diesem Versuch wurden zusätzlich zu MgCl_2 noch 2 Mol-% DPA^[a] als Cokatalysator verwendet.

von einer Stunde (Nr. 1).^[3] Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn man nach der Zugabe der Übergangsmetallkomponente innerhalb weniger Minuten mit dem Zutropfen des Organohalogenids beginnt und dieses zügig zugibt, da die Katalysatoraktivität mit der Zeit abnimmt (Nr. 2). Als Lösungsmittel wird vorzugsweise THF, aber auch Mono- (Nr. 4) und Diglyme verwendet. Neben Eisenverbindungen kommen unter anderem auch entsprechende Manganpräkatalysatoren wie MnCl_2 in Betracht (Nr. 5).

Als Präkatalysatoren können aber auch Eisenphthalocyanin (**2a, b**) oder die Porphinkomplexe des Eisens, Mangans, Cobalts oder Kupfers (**3a–d**) verwendet werden. Hierbei



2a: M = Fe
2b: M = FeCl

3a: M = FeCl
3b: M = Mn
3c: M = Co
3d: M = Cu

erhält man insbesondere im Falle der Eisenkomplexe (Nr. 6–8) auch bereits ohne Cokatalysator (MgCl_2) hochwirksame Katalysatoren für die Grignard-Bildung. Die aus diesen Amiden gebildeten Katalysatoren scheinen in THF stabiler zu sein als die aus Übergangsmetallhalogeniden wie FeCl_2 hergestellten. Die Alterung der Katalysatoren vor Beginn der

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, M. Schwickardi
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
 Fax: (+49) 208-306-2980
 E-mail: bogdanovic@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. M. T. Reetz und Prof. Dr. P. Jolly für ihre Unterstützung und zahlreiche Diskussionen.