

### **Modellreaktion zu einem**

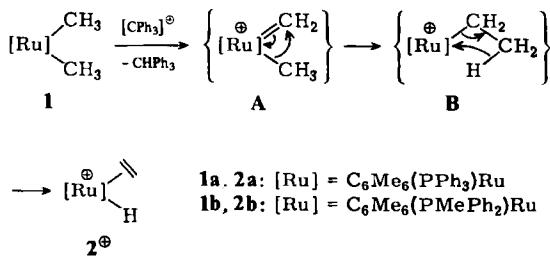
### Elementarschritt der Fischer-Tropsch-Synthese:

Von *Heidrun Kletzin, Helmut Werner\*, Orhan Serhadli und Mansfred L. Ziegler*

Zu den wesentlichen Erkenntnissen aus Untersuchungen zum Ablauf der heterogenen Fischer-Tropsch-Synthese gehört, daß der Kettenaufbauschritt, d. h. die Knüpfung von C—C-Bindungen an der Oberfläche des Katalysators, über eine sukzessive Insertion von Methylengruppen in Metall-Alkyl-Bindungen erfolgt<sup>[1a]</sup>. Nach einer  $\beta$ -H-Eliminierung bilden sich  $\alpha$ -Olefine, die Primärprodukte der F.T.-Synthese sind.

Modellstudien, die sich auf Reaktionen *in Lösung* (also in homogener Phase) stützen, haben sich vor allem mit der Hydrierung von CO-Liganden sowie der Insertion von Methylen- oder Alkylidengruppen in Metall-Alkyl-Bindungen beschäftigt<sup>[1b]</sup>. Maitlis et al. zeigten, daß bei der Thermolyse des Zweikernkomplexes *cis*-[C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>RhCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(μ-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> neben Methan hauptsächlich Ethylen und Propen entstehen, was durch einfache bzw. zweifache CH<sub>2</sub>-Einschiebung in eine Rh—CH<sub>3</sub>-Bindung erklärt werden kann<sup>[1c]</sup>. Die *in-situ*-Synthese eines einkernigen W(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>-Komplexes gelang Cooper et al.<sup>[1d]</sup>. Sie setzten das PF<sub>6</sub>-Salz des paramagnetischen Kations [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>W(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit 3-Diphenylmethylen-6-triphenylmethyl-1,4-cyclohexadien (als Quelle für das Tritylradikal) um und isolierten als Hauptprodukt den Ethylen(hydrido)-Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>WH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]PF<sub>6</sub>. Neben dem Methyl(methylen)-Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>W(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> wird hierbei als weitere Zwischenstufe [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>WC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> postuliert.

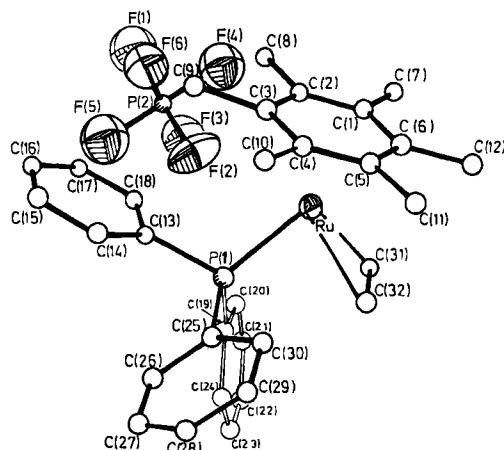
Wir haben jetzt gefunden, daß eine analoge Reaktionssequenz wahrscheinlich bei der *Hydrid*-Eliminierung aus einer *neutralen* (diamagnetischen) Dimethylmetall-Verbindung durchlaufen wird. Läßt man eine Lösung von  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von  $\text{C}_6\text{Me}_5\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_3$ <sup>[2]</sup> **1a** tropfen und erwärmt danach auf Raumtemperatur, so erhält man bei Zugabe von Ether einen farblosen, wenig luftempfindlichen Feststoff. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  beträgt die Ausbeute 71%. Elementaranalyse und spektroskopische Daten<sup>[3a]</sup> bestätigen die Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{Me}_5\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPh}_3]\text{PF}_6$  **2a**. Die analoge Umsetzung von  $\text{C}_6\text{Me}_5\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PMePh}_2$  **1b** mit  $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$  im Molverhältnis 1:1 ergibt in 56% Ausbeute  $[\text{C}_6\text{Me}_5\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMePh}_2]\text{PF}_6$  **2b**<sup>[3a]</sup>. Wir nehmen an, daß das Tritiylation an einer  $\text{RuCH}_3$ -Gruppe von 1 angreift und ein Hydridion eliminiert. Aus dem kationischen Methylen(methylen)-Komplex **A** bildet sich durch  $\text{CH}_2$ -Inser-



[\*] Prof. Dr. H. Werner, H. Kletzin  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg  
 Prof. Dr. M. L. Ziegler, O. Serhadli  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

tion (oder CH<sub>3</sub>-Wanderung) die isomere, koordinativ ungesättigte Ethyl-Verbindung **B**, aus der dann durch Hydridverschiebung vom β-C-Atom zum Metall das Produkt **2** entsteht. Daß bei der Bildung von **2a** oder **2b** das Solvens *nicht* beteiligt ist, läßt sich durch die Synthese der reinen RuH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-Kationen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachweisen.

Die  $\text{CH}_2$ -Insertion, die mechanistisch der CO-Insertion<sup>[4a]</sup> vermutlich entspricht, sollte nach MO-Rechnungen sehr rasch verlaufen<sup>[4b]</sup>. Neben den Befunden von uns und von Cooper et al.<sup>[1d]</sup> stimmen damit auch Ergebnisse von Thorn und Tulip<sup>[4c]</sup> überein, die für die Bildung von *mer*-IrBr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aus *mer*-IrBr(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und BrCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> ebenfalls eine kationische Ir(CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>-Zwischenstufe postulieren, welche sich spontan zur isomeren IrC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Verbindung umlagert.



**Fig. 1.** Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ru—P(1) 229.7(2), Ru—C(31) 216.8(10), Ru—C(32) 219.4(9), C(31)—C(32) 141.1(13).

Die Struktur von **2a** haben wir röntgenographisch gesichert<sup>[3b]</sup>. Obwohl die Position des Hydridliganden nicht genau angegeben werden kann, bestätigt der Bindungswinkel zwischen P(1), Ru und der Mitte von C(31)–C(32) mit  $90.2^\circ$  die oktaedrische Koordination am Ruthenium. Da das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwischen  $-80$  und  $+35^\circ\text{C}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ) keine Veränderung zeigt, erscheint zweifelsfrei, daß die Ethylen(hydrido)-Kationen **2<sup>+</sup>** auch in Lösung konfigurationsstabil sind und das Gleichgewicht mit den Ethyl-Tautomeren – anders als bei den strukturanalogen Komplexen  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$  ( $\text{R} = \text{Me, iPr}$ )<sup>[5]</sup> – praktisch vollständig zu  $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$  verschoben ist.

Eingegangen am 13. August,  
in veränderter Fassung am 7. Oktober 1982 [Z 132]

- [1] a) R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6181; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117; c) K. Isobe, D. G. Andrews, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 809; d) J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4648.

[2] H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 289.

[3] a) **2a**: IR [ $\nu(RuH)$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 2050 (Nujol).  $^1\text{H-NMR}$  [100 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , int. TMS]:  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.26–7.56 (m),  $\delta(\text{C}_6\text{Me}_6)$  1.96 (d,  $J_{\text{PH}} = 0.6$  Hz),  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$  1.45–1.76 (m),  $\delta(\text{RuH})$  –10.52 (d,  $J_{\text{PH}} = 35.0$  Hz). – **2b**: IR [ $\nu(RuH)$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ]: 2025 (Nujol).  $^1\text{H-NMR}$  [100 MHz, 25 °C,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , int. TMS]:  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$  7.32–7.73 (m),  $\delta(\text{C}_6\text{Me}_6)$  2.16 (d,  $J_{\text{PH}} = 0.7$  Hz),  $\delta(\text{PC}_6\text{H}_5)$  1.93 (d,  $J_{\text{PH}} = 10.0$  Hz),  $\delta(\text{C}_2\text{H}_4)$  1.40–1.72 (m),  $\delta(\text{RuH})$  –10.54 (d,  $J_{\text{PH}} = 36.0$  Hz); b) Rhombisch (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Raumgruppe  $P\text{cam}$  ( $D_{2h}^{14}$ ),  $Z = 4$ ;  $a = 1886.0(2)$ ,  $b = 1816.4(3)$ ,  $c = 883.3(3)$  pm; AED;  $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ; 3966 unabhängige Reflexe mit  $I > 3.0 \sigma(I)$ ;  $R_{\text{iso}} = 0.090$ ,  $R_{\text{aniso}} = 0.044$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggen-

- stein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50284, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] a) F. Calderazzo, *Angew. Chem. 89* (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16* (1977) 299; H. Brunner, H. Vogt, *ibid. 93* (1981) 409 bzw. 20 (1981) 405; b) H. Berke, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 7224; c) D. L. Thorn, T. H. Tulip, *ibid. 103* (1981) 5984.
- [5] H. Werner, R. Feser, *J. Organomet. Chem. 232* (1982) 351.

## Trifluormethansulfonate von $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureestern – Edukte zur racemisierungsfreien Synthese $N$ -substituierter $\alpha$ -Aminosäuren

Von Franz Effenberger\*, Ulrike Burkard und Joachim Willfahrt

$N$ -Substituierte  $\alpha$ -Aminosäuren zeigen häufig hohe biologische Aktivität<sup>[1]</sup>. Ihre Synthese durch Substitution an der Aminogruppe entsprechender Aminosäuren wird durch die Reaktivität der Alkylierungs- oder Arylierungsmittel sowie durch Eliminierung und Mehrfachreaktion limitiert. Die direkte nucleophile Einführung von Aminogruppen über  $\alpha$ -substituierte Carbonsäure-Derivate ergibt speziell bei  $\alpha$ -Halogenkarbonsäureestern hohe Racemisierungsanteile, bei  $\alpha$ -Methansulfonyloxy- und  $\alpha$ -Toluolsulfonyloxy-carbonsäure-Derivaten – infolge drastischer Reaktionsbedingungen – unter anderem Racemisierungs- und Eliminierungsprodukte<sup>[1a, 2]</sup>.

$\alpha$ -Trifluormethansulfonyloxy-carbonsäureester **2** können in hohen Ausbeuten aus den  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäureestern **1** und Trifluormethansulfonsäureanhydrid/Pyridin<sup>[3]</sup> erhalten werden. Obwohl die Verbindungen **2** relativ stabil sind und monatelang unzersetzt im Kühlschrank aufbewahrt werden können, bilden sie selbst mit wenig reaktiven Aminen bereits bei Raumtemperatur unter Wal-

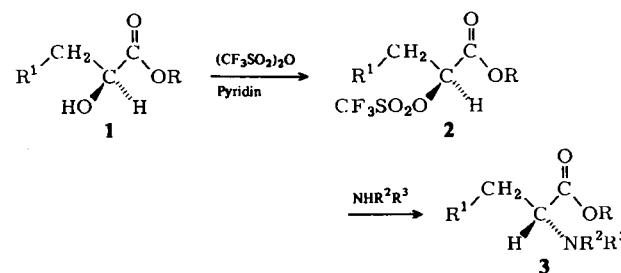


Tabelle 1.  $N$ -substituierte  $\alpha$ -Aminocarbonsäureester **3** aus **2** und Aminen in Dichlormethan bei Raumtemperatur [5]. Im Formelschema ist **2** in S- und **3** in R-Konfiguration gezeichnet.

2	R	R <sup>1</sup>	Edukte	R <sup>3</sup>	Produkte	Ausb. [%]
			R <sup>2</sup>		3	
(S)-2a	Me	Ph	PhCH <sub>2</sub>	H	(R)-3a	92
			Ph	H	(R)-3b	93
(S)-2b	Et	EtCO <sub>2</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CH—Et [b]	(2R, 2'R)-3c	83	
			PhCH <sub>2</sub>	H	(R)-3d	93 [c]
(S)-2c	Et	H	PhCH <sub>2</sub>	H	(R)-3e	94
			—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	H	(R)-3f	85
(R)-2c	Et	H	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	(R)-3g	84
			Ph	H	(R)-3h	92
			Ph—CH—Me [a]	Me	(R)-3i	75
			Ph—CH—Me [a]	H	(2R, 1'S)-3j	76
			Ph—CH—Me [b]	H	(2R, 1'R)-3k	78
			EtCO <sub>2</sub> —CH—Me [a]	H	(2R, 2'S)-3l	81
			EtCO <sub>2</sub> —CH—Me [a]	H	(2S, 2'S)-3m	93

[a] S-Form. [b] R-Form. [c] Zutropftemperatur –65 °C.

[\*] Prof. Dr. F. Effenberger, U. Burkard, Dr. J. Willfahrt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

den-Umkehr  $N$ -substituierte  $\alpha$ -Aminocarbonsäureester **3**, die nach Destillation oder Silicagelsäulenfiltration in hohen Ausbeuten isoliert werden können (Tabelle 1).

Der gaschromatographische Reaktivitätsvergleich  $\alpha$ -substituierter Propionsäureethylester bei der Umsetzung mit Benzylamin in siedendem Dichlormethan zeigt eine für S<sub>N</sub>2-Reaktionen nicht ohne weiteres zu erwartende starke Abhängigkeit von der Austrittsgruppe<sup>[4]</sup>: Während sich **2c** schon in ca. 20 min quantitativ zu **3f** umsetzt, beträgt der Umsatz von  $\alpha$ -Brom-,  $\alpha$ -Methansulfonyloxy-,  $\alpha$ -Toluolsulfonyloxy- und  $\alpha$ -Chlorpropionsäureethylester zu **3f** nach 22 h 40, 10, 5 bzw. < 1%.

Die große Reaktivität der Trifluormethansulfonate **2** ist besonders für die Synthese von Phenylalanin- und Asparaginsäure-Derivaten vorteilhaft, da weniger gute Austrittsgruppen ( $\text{Br}^\ominus$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^\ominus$ ) Eliminierungsreaktionen sehr stark begünstigen. Der stereochemisch eindeutige Verlauf der Reaktion wurde durch Umsetzung von **2** mit optisch aktiven Aminen zu gaschromatographisch trennbaren Diastereomeren **3** gesichert.

Das beschriebene Verfahren eignet sich für die Herstellung sowohl von R- als auch von S- $\alpha$ -Aminocarbonsäureestern, die in hohen Ausbeuten ohne nachweisbare Racemisierung hydrolysiert werden können.

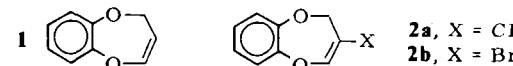
Eingegangen am 19. August,  
in veränderter Fassung am 16. November 1982 [Z 135]

- [1] a) R. M. Scott, G. D. Armitage, DOS 2650434 (3. Nov. 1976), Shell Int. Res. Maatschappij B. V.; *Chem. Abstr. 87* (1977) 67990n; b) J. D. Kemp, *Biochem. Biophys. Res. Commun. 74* (1977) 862.  
[2] A. J. Spezzale, E. G. Jaworski, *J. Org. Chem. 25* (1960) 728.  
[3] a) C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas, *J. Org. Chem. 38* (1973) 3673; b) K. Shiosaki, G. Fels, H. Rapoport, *ibid. 46* (1981) 3230.  
[4] R. D. Howells, J. D. McCown, *Chem. Rev. 77* (1977) 69.  
[5] *Arbeitsvorschrift:* (R)-3f: Zu 1.50 g (14 mmol) Benzylamin in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man innerhalb 5 min bei Raumtemperatur unter Röhren 1.75 g (7 mmol) (S)-**2c** in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , röhrt 30 min bei Raumtemperatur und saugt ab. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Einengen wird der Rückstand (1.36 g) destilliert. Ausbeute 1.24 g (85%) (R)-**3f**,  $K_p = 73$  °C/5 · 10<sup>-3</sup> Torr.

## 2H-1,5-Benzodioxepin und 3-Halogen-Derivate

Von Gérald Guillaumet, Gérard Couder<sup>\*</sup> und Bernard Loubinoux

Bisher wurden nur wenige Benzodioxepin-Derivate isoliert<sup>[1]</sup>; so waren 2H-1,5-Benzodioxepin **1** und seine 3-Halogen-Derivate **2a** und **2b** unbekannt. Diese Verbindungen sollten einen einfachen Zugang zu 2,3-disubstituierten 1,5-Benzodioxepinen sowie zu 3,4-Dihydro-2H-1,5-benzodioxepinen eröffnen.



Wir haben nun aus dem leicht und in hoher Ausbeute erhältlichen 1,4-Benzodioxin **3**<sup>[2]</sup> durch Carbenanlagerung unter „Flüssig-flüssig“-Phasentransfer-Katalyse die *gem*-Dihalogencyclopropan-Derivate **4a**<sup>[3]</sup> und **4b** in 95% Ausbeute hergestellt.

**4a** bzw. **4b** wird ohne Lösungsmittel 5 h bei 185 °C bzw. 25 min bei 170 °C thermolysiert<sup>[4]</sup>. Die so gewonnenen Ver-

[\*] Dr. G. Couder, Dr. G. Guillaumet, Dr. B. Loubinoux  
Université de Nancy I - Faculté des Sciences - B.P. n° 239  
F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex (Frankreich)