

Modellreaktion zu einem Elementarschritt der Fischer-Tropsch-Synthese: $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$ aus $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PR}_3$

Von Heidrun Kletzin, Helmut Werner*, Orhan Serhadli und Manfred 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^[1a]. Nach einer β -H-Eliminierung bilden sich α -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 Methyl- oder Alkylidengruppen in Metall-Alkyl-Bindungen beschäftigt^[1b]. Maitlis et al. zeigten, daß bei der Thermolyse des Zweikernkomplexes $\text{cis}[\text{C}_5\text{Me}_5\text{RhCH}_3]_2(\mu\text{-CH}_2)_2$ neben Methan hauptsächlich Ethylen und Propen entstehen, was durch einfache bzw. zweifache CH_2 -Einschiebung in eine Rh— CH_3 -Bindung erklärt werden kann^[1c]. Die in-situ-Synthese eines einkernigen $\text{W}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ -Komplexes gelang Cooper et al.^[1d]. Sie setzten das PF_6 -Salz des paramagnetischen Kations $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_3)_2]^+$ mit 3-Diphenylmethyl-6-triphenylmethyl-1,4-cyclohexadien (als Quelle für das Tritylradikal) um und isolierten als Hauptprodukt den Ethylen(hydrido)-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$. Neben dem Methyl(methylen)-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_2)\text{CH}_3]^+$ wird hierbei als weitere Zwischenstufe $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WC}_2\text{H}_5]^+$ 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 CH_2Cl_2 zu einer auf -78°C gekühlten CH_2Cl_2 -Lösung von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_3$ ^[2] **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^[3a] bestätigen die Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PPh}_3]\text{PF}_6$ **2a**. Die analoge Umsetzung von $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Ru}(\text{CH}_3)_2\text{PMePh}_2$ **1b** mit $[\text{CPh}_3]\text{PF}_6$ im Molverhältnis 1:1 ergibt in 56% Ausbeute $[\text{C}_6\text{Me}_6\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PMePh}_2]\text{PF}_6$ **2b**^[3a]. Wir nehmen an, daß das Tritylkation an einer RuCH_3 -Gruppe von **1** angreift und ein Hydridion eliminiert. Aus dem kationischen Methyl(methylen)-Komplex **A** bildet sich durch CH_2 -Inser-

tion (oder CH_3 -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 $\text{RuH}(\text{C}_2\text{H}_4)$ -Kationen in CD_2Cl_2 nachweisen.

Die CH_2 -Insertion, die mechanistisch der CO-Insertion^[4a] vermutlich entspricht, sollte nach MO-Rechnungen sehr rasch verlaufen^[4b]. Neben den Befunden von uns und von Cooper et al.^[1d] stimmen damit auch Ergebnisse von Thorn und Tulip^[4c] überein, die für die Bildung von $\text{mer-IrBr}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PMe}_3)_3$ aus $\text{mer-IrBr}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3(\text{PMe}_3)_3$ und $\text{BrCH}_2\text{OCH}_3$ ebenfalls eine kationische $\text{Ir}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ -Zwischenstufe postulieren, welche sich spontan zur isomeren IrC_2H_5 -Verbindung umlagert.

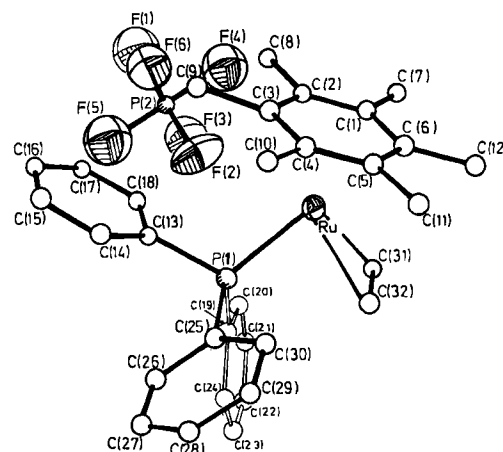
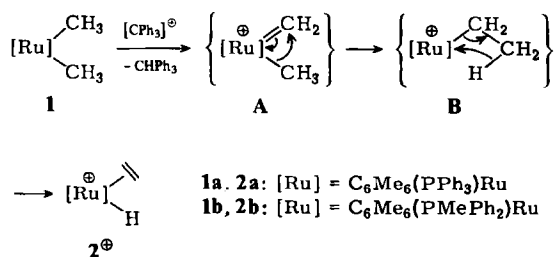


Fig. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ru—P(1) 229.7(2), Ru—C(31) 216.8(10), Ru—C(32) 219.4(9), C(31)—C(32) 141.1(13).

Die Struktur von **2a** haben wir röntgenographisch gesichert^[3b]. 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° die oktaedrische Koordination an Ruthenium. Das ^1H -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**⁺ auch in Lösung konfigurationsstabil sind und das Gleichgewicht mit den Ethyl-Tautomeren – anders als bei den strukturanalogen Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhH}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PR}_3]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}$)^[5] – 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]



* 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

- [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 $[\nu(\text{RuH})]$: 2050 (Nujol). ^1H -NMR [100 MHz, 25°C , CD_3NO_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 $[\nu(\text{RuH})]$, cm^{-1} : 2025 (Nujol). ^1H -NMR [100 MHz, 25°C , CD_3NO_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), $\delta(\text{PCH}_3)$ 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 CH_2Cl_2), Raumgruppe Pcam (D_{2h}^{11}), $Z = 4$; $a = 1886.0(2)$, $b = 1816.4(3)$, $c = 883.3(3)$ pm; AED; $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$; 3966 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$; $R_{\text{int}} = 0.090$, $R_{\text{aniso}} = 0.044$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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 α -Hydroxycarbonsäureestern – Edukte zur racemisierungsfreien Synthese *N*-substituierter α -Aminosäuren

Von Franz Effenberger*, Ulrike Burkard und Joachim Willfahrt

N-Substituierte α -Aminosäuren zeigen häufig hohe biologische Aktivität^[1]. 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 α -substituierte Carbonsäure-Derivate ergibt speziell bei α -Halogen-carbonsäureestern hohe Racemisierungsanteile, bei α -Methansulfonyloxy- und α -Toluolsulfonyloxy-carbonsäure-Derivaten – infolge drastischer Reaktionsbedingungen – unter anderem Racemisierungs- und Eliminierungsprodukte^[1a,2].

α -Trifluormethansulfonyloxy-carbonsäureester **2** können in hohen Ausbeuten aus den α -Hydroxycarbonsäureestern **1** und Trifluormethansulfonsäureanhydrid/Pyridin^[3] 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-

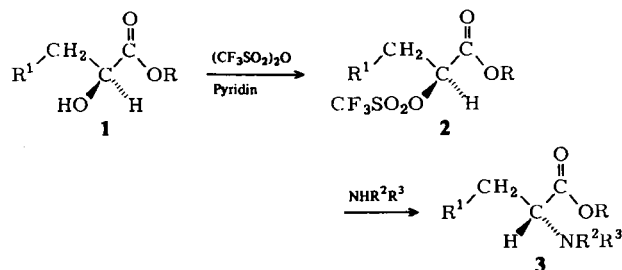


Tabelle 1. *N*-substituierte α -Aminocarbonsäureester **3** aus **2** und Aminen in Dichlormethan bei Raumtemperatur [5]. Im Formelschema ist **2** in *S*- und **3** in *R*-Konfiguration gezeichnet.

2	R	R ¹	Edukte R ²	R ³	Produkte 3	Ausb. [%]
(S)-2a	Me	Ph	PhCH ₂	H	(R)-3a	92
			Ph	H	(R)-3b	93
			—(CH ₂) ₄ —CH—Et [b]	H	(2 <i>R</i> ,2' <i>R</i>)-3c	83
(S)-2b	Et	EtCO ₂	PhCH ₂	H	(R)-3d	93 [c]
(S)-2c	Et	H	Ph	H	(R)-3e	94
			PhCH ₂	H	(R)-3f	85
			—(CH ₂) ₄ —	H	(R)-3g	84
			2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	(R)-3h	92
			Ph	Me	(R)-3i	75
			Ph—CH—Me [a]	H	(2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-3j	76
			Ph—CH—Me [b]	H	(2 <i>R</i> ,1' <i>R</i>)-3k	78
(R)-2c			EtCO ₂ —CH—Me [a]	H	(2 <i>R</i> ,2' <i>S</i>)-3l	81
			EtCO ₂ —CH—Me [a]	H	(2 <i>S</i> ,2' <i>S</i>)-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 α -Aminocarbonsäureester **3**, die nach Destillation oder Silicagelsäulenfiltration in hohen Ausbeuten isoliert werden können (Tabelle 1).

Der gaschromatographische Reaktivitätsvergleich α -substituierter Propionsäureethylester bei der Umsetzung mit Benzylamin in siedendem Dichlormethan zeigt eine für *S_N2*-Reaktionen nicht ohne weiteres zu erwartende starke Abhängigkeit von der Austrittsgruppe^[4]: Während sich **2c** schon in ca. 20 min quantitativ zu **3f** umsetzt, beträgt der Umsatz von α -Brom-, α -Methansulfonyloxy-, α -Toluolsulfonyloxy- und α -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 (Br[−], CH₃SO₃[−]) 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*- α -Aminocarbonsäureestern, die in hohen Ausbeuten ohne nachweisbare Racemisierung hydrolysiert werden können.

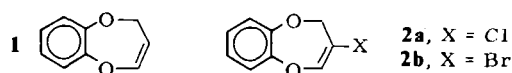
Eingegangen am 19. August,
in veränderter Fassung am 16. November 1982 [Z 135]

- [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. Speziale, 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 CH₂Cl₂ tropft man innerhalb 5 min bei Raumtemperatur unter Rühren 1.75 g (7 mmol) (S)-2c in 25 mL CH₂Cl₂, rührt 30 min bei Raumtemperatur und saugt ab. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen wird der Rückstand (1.36 g) destilliert. Ausbeute 1.24 g (85%) (R)-3f, K_p=73 °C/5 · 10^{−3} Torr.

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

Von Gérald Guillaumet, Gérard Coudert* und Bernard Loubinoux

Bisher wurden nur wenige Benzodioxepin-Derivate isoliert^[1]; so waren 2*H*-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-2*H*-1,5-benzodioxepinen eröffnen.



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

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

[*] Dr. G. Coudert, Dr. G. Guillaumet, Dr. B. Loubinoux
Université de Nancy I – Faculté des Sciences – B.P. n° 239
F-54506 Vandœuvre-les-Nancy Cédex (Frankreich)