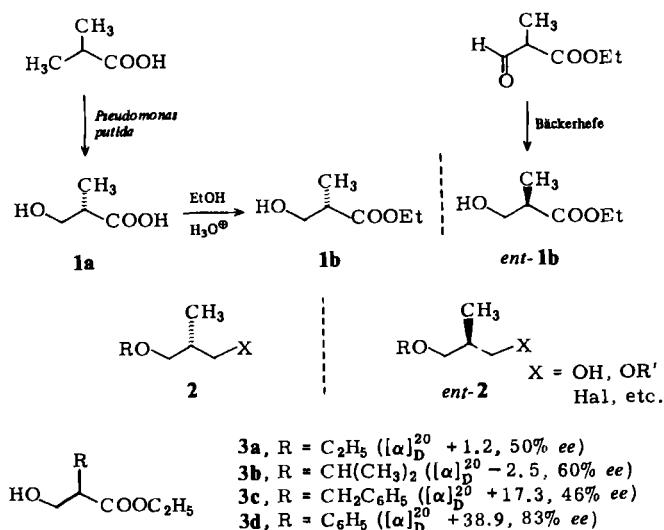


- [1] P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236; zit. Lit.
- [2] a) H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914; b) H. Werner, P. Thometzek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 692; c) P. Thometzek, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C29.
- [3] 60 MHz-<sup>1</sup>H- bzw. 400 MHz-<sup>13</sup>C-NMR bei 25°C in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, int. TMS. IR in KBr. 5a: <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) = 5.30 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 2.25 (s); <sup>13</sup>C-NMR: δ(CO) = 252.36 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 177.04 (s), δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) = 98.01 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 22.72 (s); IR: ν(CO) 1955 (sh), 1905, 1795 cm<sup>-1</sup>. - 5b: <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) = 5.30 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 2.25 (s), δ(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N) = 1.72 (s); <sup>13</sup>C-NMR: δ(CO) = 252.49 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 177.09 (s), δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) = 98.05 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 22.78 (s); IR: ν(CO) = 1955 (sh), 1905, 1800 cm<sup>-1</sup>. - 5c: <sup>1</sup>H-NMR: δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) = 5.30 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 2.25 (s), δ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N) = 1.00 (s); <sup>13</sup>C-NMR: δ(CO) = 252.40 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 176.95 (s), δ(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) = 98.00 (s), δ(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) = 22.74 (s); IR: ν(CO) = 1960 (sh), 1905, 1805 cm<sup>-1</sup>.
- [4] M. H. Chisholm, *Prog. Inorg. Chem.* 20 (1976) 299.
- [5] Rote Blättchen (aus Toluol/Pentan), triklin, Raumgruppe P1, Z=4; a = 812.8(2), b = 1534.9(8), c = 1608.6(5) pm, α = 106.61(4), β = 98.11(3), γ = 90.25(3)°, V = 1901.75 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; ρ(ber.) = 1.72, ρ(exp.) = 1.77 g/cm<sup>3</sup>; 2° < 2θ < 55° (MoK<sub>α</sub>, λ = 71.069 pm); 3195 unabhängige Reflexe mit I > 3.0σ(I); R<sub>wp</sub> = 0.076, R<sub>en</sub> = 0.053, R<sub>w</sub> = 0.036. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50532, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 1.
- [7] R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1086.
- [8] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934; zit. Lit.
- [9] H. Werner, J. Roll, P. Thometzek, R. Zolk, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe J. Roll, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1983.

## Herstellung von (R)-(-)-3-Hydroxy-2-methyl-propionsäureethylester durch Hefereduktion von α-Formyl-propionsäureethylester

Von Max F. Züger, Fabio Giovannini und Dieter Seebach\*

Derivate der 3-Hydroxy-2-methyl-propionsäure **1a** haben sich als chirale Synthesebausteine vielfach bewährt, vor allem auch deshalb, weil durch „Vertauschen“ der beiden funktionalisierten C-Atome mit **2** und **ent-2** beide Enantiomere dieser Bausteine zugänglich sind<sup>[1a]</sup>. Die (S)-(+)-Säure **1a** entsteht durch Hydroxylierung der (R)-Methylgruppe von Isobuttersäure mit *Pseudomonas putida*<sup>[1b]</sup>,



[\*] Prof. Dr. D. Seebach, M. F. Züger, F. Giovannini  
Laboratorium für Organische Chemie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

einem im organisch-chemischen Routinelaboratorium nicht leicht zu handhabenden Mikroorganismus; die freie Säure ist nicht sehr stabil, die Isolierung aus der Fermentationslösung nicht unproblematisch und die Vertauschung der „enantiotopen Äste“ mehrstufig<sup>[1]</sup>.

Wir fanden jetzt, daß einfache Hefereduktion<sup>[2]</sup> von α-Formyl-propionsäureethylester<sup>[3]</sup> (ca. 12 g/L Wasser) in 70–80% Ausbeute den (R)-(-)-Ester **ent-1b** (60–65% ee) liefert. Enantiomerenreinen Ester **ent-1b** ( $[\alpha]_D^{20} = -21.6$  ( $c = 4$ , CH<sub>3</sub>OH); Lit. 19.9<sup>[1b]</sup>) erhält man über das kristalline 3,5-Dinitrobenzoat in ca. 25% Ausbeute (bezogen auf Formylester)<sup>[4]</sup>. Die Optimierung der Reaktion mit anderen Mikroorganismen führt zu beträchtlich höheren ee-Werten.

Asymmetrische Hefereduktionen anderer Formylester sind ebenfalls möglich. So erhielten wir die optisch aktiven Hydroxyester **3a–c** in unbekannter absoluter Konfiguration in Ausbeuten von 50–70% sowie den (R)-Tropasäureethylester **3d**<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 11. April 1983 [Z 337]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**1b**: 87884-36-4 / 3,5-Dinitrobenzoat von **1b**: 87884-37-5 / **3a**: 87884-38-6 / **3b**: 87884-39-7 / **3c**: 87884-40-0 / **3d**: 33173-46-5 / α-Formylpropionsäureethylester: 27772-62-9 / 3,5-Dinitrobenzoylchlorid: 99-33-2 / Ethyl-2-formyl-butyrat: 36873-42-4 / Ethyl-2-formyl-3-methylbutyrat: 21474-92-0 / Ethyl-β-formylphenylpropionat: 2016-00-4 / Ethyl-α-formylphenylacetat: 17838-69-6.

[1] a) Übersicht: A. Fischli in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods*, Salie + Sauerländer, Aarau 1980, S. 269. Neueste Beispiele: P. R. McGuirk, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4496; S. Masamune, B. Imperiali, D. S. Garvey, *ibid.* 104 (1982) 5528. - b) C. T. Goodhue, J. R. Schaeffer, *Biotechnol. Bioeng.* 13 (1971) 203.

[2] 375 g Rohrzucker, 250 g Bäckerhefe, 2 L Wasser, 30°C; Zugabe von 4 g Ester auf einmal und von 21 g in 16 h; Aufarbeitung nach 1.5 d wie üblich. Vergleiche Vorschriften in: B. Seuring, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1175; E. Hungerbühler, D. Seebach, D. Wasmuth, *ibid.* 64 (1981) 1467; D. Seebach, M. F. Züger, *ibid.* 65 (1982) 495. - Vgl. auch die Hefereduktion von α-Alkyl-β-ketoestern: G. Fräter, *ibid.* 63 (1980) 1383; R. W. Hoffmann, W. Helbig, W. Ladner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3479.

[3] Aus Propionsäureethylester und Ameisensäureethylester mit NaH in Ether, vgl. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VII, 1, Thieme, Stuttgart 1954, S. 48.

[4] Aus **1b**, 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Et<sub>3</sub>N in Ether, 95% Benzoat (Fp = 50–54°C), das in siedendem Ether gelöst und unter kräftigem Rühren mit dem halben Volumen Pentan gefällt wird (20°C → 0°C). Nach 3, 4, 5 und 6 Umkristallisationen 84, 91, 97 bzw. 100% ee. Fp des enantiomerenreinen Benzoates (40% Ausbeute) 61.5–62.5°C,  $[\alpha]_D^{20} = -12.25$  ( $c = 2$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Hydrolyse zu **1b** mit 1.2 Äquivalenten KOH in Tetrahydrofuran 1 h bei 0°C (88%).

[5] Alle  $[\alpha]_D$ -Werte bei  $c = 4$  in MeOH; % ee von **3a** und **3b** mit dem Mosher-Reagens, von **3c** durch Kristallisation des 3,5-Dinitrobenzoates zu konstantem  $[\alpha]_D$  und Fp, von **3d** durch Literaturvergleich.

## Ein neuer und allgemeiner Weg zu ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen: Verbindungen von Mangan, Ruthenium und Rhodium\*\*

Von Gerhard E. Herberich\*, Bernd Heßner,  
Wilfried Boveleth, Herbert Lüthe, Roland Saive und  
Ljerka Zelenka

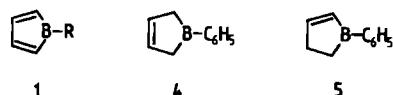
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Borole **1** können als Vierelektronenliganden Übergangsmetallkomplexe mit *clos*- und *nido*-Strukturen bilden<sup>[1]</sup>. Derartige Komplexe sind bisher nur in wenigen Beispielen bekannt und nur nach speziellen Synthesewegen zugänglich.

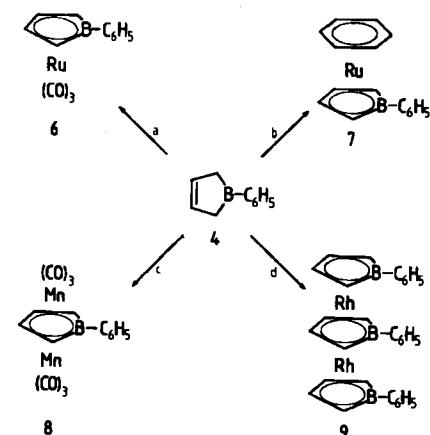
[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner, W. Boveleth,  
H. Lüthe, R. Saive, L. Zelenka  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Derivate des Borols, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: Siehe [1].

Wir berichten nun über ein allgemeines Syntheseprinzip, welches erstmals einen systematischen und variationsfähigen Zugang zu (Borol)metall-Komplexen ermöglicht. Umsetzung von 1-Phenyl-2,5-dihydroborol **4**<sup>[7]</sup> mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen bewirkt katalytische Isomerisierung zu 1-Phenyl-2,3-dihydroborol **5**<sup>[8]</sup> und dehydrierende Komplexierung unter Bildung von ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen.



So reagiert **4** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  thermisch zum (Borol)tricarbonylruthenium-Komplex **6** (Ausbeute 35%). Mit  $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_5)$  entsteht in flüssigem Benzol bei 160°C der Komplex **7** (22%) als Hauptprodukt. Die Reaktion mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in siedendem Mesitylen ergibt den Tripeldecker-Komplex **8** (15%). Besonders glatt verläuft die dehydrierende Komplexierung mit dem katalytisch hochaktiven  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ , wobei bereits bei Raumtemperatur langsam der Tripeldecker-Komplex **9** (80–95%) gebildet wird.



a:  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , Toluol, 90°C, 6 d; b:  $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_5)$ , Benzol, 160°C, 3 d; c:  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , Mesitylen, 155–160°C, 3 d; d:  $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ , Tetrahydrofuran, 20°C, 16 h (danach 65°C, 4 h).

In den neuen Komplexen **6–9** liegen jeweils *pentahapto*-gebundene Borolringe vor. Dies ist für das 2-Ethyl-Derivat von **8** schon früher durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> nachgewiesen worden und ist allgemein aus den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten abzuleiten<sup>[1,3]</sup>. Für den Tripeldecker-Komplex **9** erscheint das  $^{11}\text{B}$ -Signal des zentralen Liganden in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel<sup>[3]</sup> bei höherem Feld als das Signal der äußeren Liganden und ist wegen der höheren Koordinationszahl am B-Atom weniger durch Kernquadrupol-Relaxation verbreitert.

Unser Syntheseprinzip lässt andere Gruppen am B-Atom zu, z. B. Alkyl-, Amino- und in Einzelfällen Halogensubstituenten. Die Einführung von organischen Substituenten an den Ring-C-Atomen ist ebenfalls möglich. Der im Verlauf der dehydrierenden Komplexierung aus dem Dihydroborol abgespaltene Wasserstoff wird je nach System als  $\text{H}_2$  oder  $\text{HCl}$  eliminiert oder durch Olefin-Hydrierung ( $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ ) verbraucht.

Eingegangen am 24. Juni 1983 [Z 427]

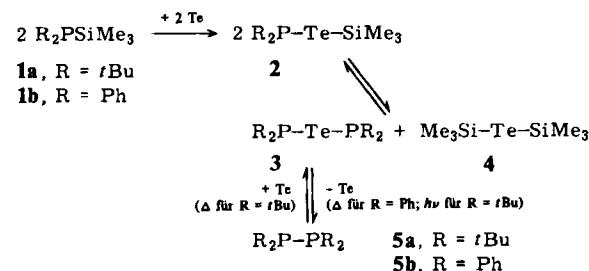
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1503–1510

- [1] G. E. Herberich, B. Buller, B. Heßner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 253.
- [3] G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, S. 381, Pergamon Press, Oxford 1982.
- [4] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, *Angew. Chem.* 88 (1976) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 433; G. E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) 141.
- [7] G. E. Herberich, B. Heßner, D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) C 35.
- [8] G. E. Herberich, B. Heßner, D. Söhnen, unveröffentlicht.

## Kleine Heterocyclen mit Phosphor und Tellur\*\*

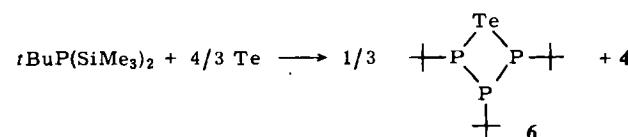
Von Wolf-Walther du Mont\*, Tevfik Severengiz und Bernd Meyer

Tellur unterscheidet sich von den anderen Chalkogenen deutlich in der Reaktivität gegenüber Phosphanen; kennzeichnend ist die ausgeprägte Labilität von  $\text{P}^{\text{V}}\text{-Te}^{\text{II}}$ -Verbindungen (Telluroatom-Transfer zwischen Phosphanen)<sup>[11]</sup>. So vermag sich Tellur in die P–Si-Bindung von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan **1a** einzuschieben, zu einer weiteren Oxidation des Tellurophosphinits **2a** ist es jedoch nicht fähig<sup>[2a]</sup>. Das Insertionsprodukt **2a** setzt sich lediglich mit den symmetrisch substituierten Tellurverbindungen **3a** und **4** ins Gleichgewicht. Wir haben jetzt gefunden, daß ausgehend von einem weniger sperrigen Silylphosphan den Reaktionsschritten **1** → **2** und **2** → **3** + **4** eine neuartige P–P-Verknüpfung durch Detellurierung (**3** → **5**) folgt: Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan **1b** reagiert mit Tellur glatt zu Tetraphenyldiphosphan **5b** und Bis(trimethylsilyl)tellurid **4**.



Ein Tellurophosphinigsäureanhydrid **3b** ist offenbar nicht beständig und zerfällt unter Bildung des Diphosphan **5b**, umgekehrt kann aber das sperrigere Diphosphan **5a** mit elementarem Tellur thermisch zu **3a** reagieren<sup>[2b]</sup>.

Alle drei Reaktionstypen: Te-Insertion, Dismutation und P–P-verknüpfende Detellurierung lassen sich heranziehen zur Erklärung der unerwarteten Bildung eines Telluratriphosphetans **6** aus *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan und Tellur.



[\*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, T. Severengiz, Dr. B. Meyer  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.