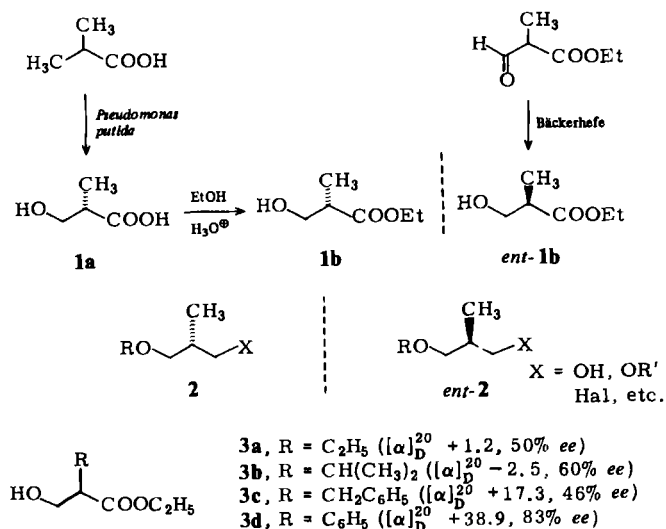


- [1] P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236; zit. Lit.
- [2] a) H. Werner, H.-J. Kraus, P. Thometzek, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2914; b) H. Werner, P. Thometzek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 692; c) P. Thometzek, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C29.
- [3] 60 MHz-¹H- bzw. 400 MHz-¹³C-NMR bei 25°C in C₆H₆ bzw. C₆D₆, int. TMS. IR in KBr. **5a**: ¹H-NMR: δ(C₃H₃) = 5.30 (s), δ(CH₃CO₂) = 2.25 (s); ¹³C-NMR: δ(CO) = 252.36 (s), δ(CH₃CO₂) = 177.04 (s), δ(C₃H₃) = 98.01 (s), δ(CH₃CO₂) = 22.72 (s); IR: ν(CO) 1955 (sh), 1905, 1795 cm⁻¹. - **5b**: ¹H-NMR: δ(C₃H₃) = 5.30 (s), δ(CH₃CO₂) = 2.25 (s), δ(CH₃C₃H₄N) = 1.72 (s); ¹³C-NMR: δ(CO) = 252.49 (s), δ(CH₃CO₂) = 177.09 (s), δ(C₃H₄) = 98.05 (s), δ(CH₃CO₂) = 22.78 (s); IR: ν(CO) = 1955 (sh), 1905, 1800 cm⁻¹. - **5c**: ¹H-NMR: δ(C₃H₃) = 5.30 (s), δ(CH₃CO₂) = 2.25 (s), δ(C₄H₇C₃H₄N) = 1.00 (s); ¹³C-NMR: δ(CO) = 252.40 (s), δ(CH₃CO₂) = 176.95 (s), δ(C₃H₃) = 98.00 (s), δ(CH₃CO₂) = 22.74 (s); IR: ν(CO) = 1960 (sh), 1905, 1805 cm⁻¹.
- [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 · 10⁶ pm³; ρ(ber.) = 1.72, ρ(exp.) = 1.77 g/cm³; 2° < 2θ < 55° (MoKα, λ = 71.069 pm); 3195 unabhängige Reflexe mit I > 3.0σ(I); R_{int} = 0.076, R_{anis} = 0.053, R_w = 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. Böge, *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^[1a]. Die (S)-(+)-Säure **1a** entsteht durch Hydroxylierung der (Re)-Methylgruppe von Isobuttersäure mit *Pseudomonas putida*^[1b],



[*] 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^[1].

Wir fanden jetzt, daß einfache Hefereduktion^[2] von α-Formyl-propionsäureethylester^[3] (ca. 12 g/L Wasser) in 70–80% Ausbeute den (R)-(-)-Ester *ent*-**1b** (60–65% ee) liefert. Enantiomerenreinen Ester *ent*-**1b** ([α]_D²⁰ -21.6 (c = 4, CH₃OH); Lit. 19.9^[1b]) erhält man über das kristalline 3,5-Dinitrobenzoat in ca. 25% Ausbeute (bezogen auf Formylester)^[4]. 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**^[5].

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-formylbutyrat: 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*, Salze + 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, Et₃N 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, [α]_D²⁰ -12.25 (c = 2, CH₂Cl₂). Hydrolyse zu **1b** mit 1.2 Äquivalenten KOH in Tetrahydrofuran 1 h bei 0°C (88%).
- [5] Alle [α]_D²⁰-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 [α]_D²⁰ und Fp, von **3d** durch Literaturvergleich.

Ein neuer und allgemeiner Weg zu (η⁵-Borol)metall-Komplexen: Verbindungen von Mangan, Ruthenium und Rhodium**

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

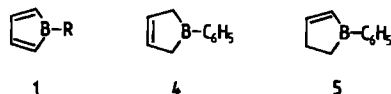
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

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

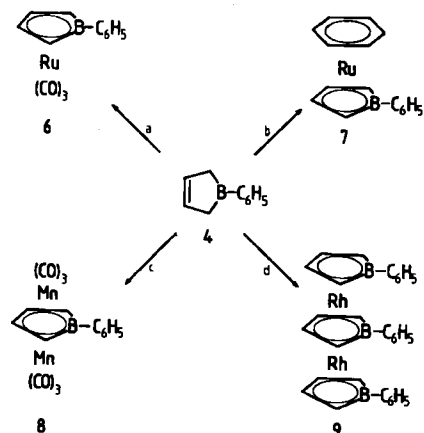
[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner, W. Boveleth,
H. Lütke, R. Saive, L. Zelenka
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] 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**^[7] mit verschiedensten Übergangsmetallkomplexen bewirkt katalytische Isomerisierung zu 1-Phenyl-2,3-dihydroborol **5**^[8] und dehydrierende Komplexbildung unter Bildung von (η^5 -Borol)metall-Komplexen.



So reagiert **4** mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ thermisch zum (Borol)tricarbylruthenium-Komplex **6** (Ausbeute 35%). Mit $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_8)$ 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 Komplexbildung 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) $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_8)$, 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^[4] nachgewiesen worden und ist allgemein aus den ^{11}B -NMR-Daten abzuleiten^[1,3]. Für den Tripeldecker-Komplex **9** erscheint das ^{11}B -Signal des zentralen Liganden in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel^[3] 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 Komplexbildung aus dem Dihydroborol abgespaltene Wasserstoff wird je nach System als H_2 oder 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]

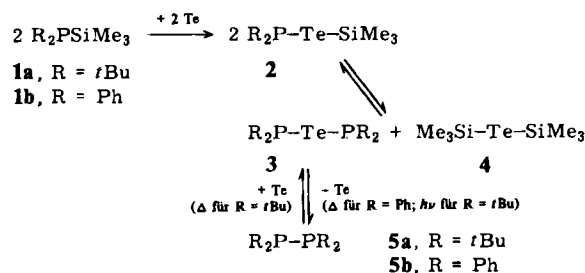
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1503–1510

- [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**

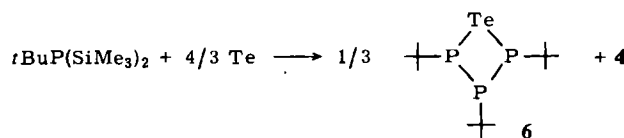
Von Wolf-Walther du Mont*, Tevfik Severengiz und Bernd Meyer

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 (Tellurat-Transfer zwischen Phosphanen)^[1]. So vermag sich Tellur in die P–Si-Bindung von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan **1a** einzuschieben, zu einer weiteren Oxidation des Tellurophosphinites **2a** ist es jedoch nicht fähig^[2a]. 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 Diphosphans **5b**, umgekehrt kann aber das sperrigere Diphosphan **5a** mit elementarem Tellur thermisch zu **3a** reagieren^[2b].

Alle drei Reaktionstypen: Te-Insertion, Dismutation und P–P-verknüpfende Detellurierung lassen sich heranziehen zur Erklärung der unerwarteten Bildung eines Telluratphosphetans **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.