

- [1] H. Simon, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, I. Thanos, *Angew. Chem.* 97 (1985) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 539.
- [2] H. Günther, S. Neumann, H. Simon, *J. Biotechnol.*, im Druck.
- [3] S. Neumann, H. Günther, H. Simon (Hrsg.): *European Congress on Biotechnology (Third). Proceedings*, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [4] Getestet wurde mit 2,2'-Azino-di-3-ethyl-2,3-dihydro-benzothiazol-6-sulfonsäure-diammoniumsalz (ABTS) nach J. Pütter, R. Becker in H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer, M. Grassl (Hrsg.): *Methods of Enzymatic Analysis*, Vol. 3, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 291.
- [5] Chiral-I-Säule von Macherey & Nagel. Die Analysen erfolgten durch Elution mit 3 mM Kupfersulfatlösung.
- [6] W. Hummel, H. Schütte, M.-R. Kula, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechn.* 21 (1985) 7.
- [7] H. Schütte, W. Hummel, M.-R. Kula, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechn.* 19 (1984) 167.
- [8] Zur NADH-Regenerierung wurde die Viologen-abhängige Pyridinnucleotid-Oxidoreduktase eingesetzt; siehe H. Simon, H. Günther, I. Thanos in M. P. Schneider (Hrsg.): *Enzymes as Catalysts in Organic Synthesis*, D. Reidel, Dordrecht 1986, S. 35.

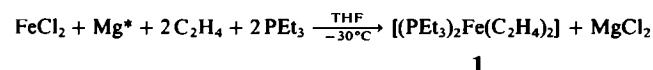
CC-Verknüpfungen von Ethen mit CO₂ an einem Eisen(0)-Komplex – Darstellung und Kristallstrukturanalyse von [(PEt₃)₂Fe(C₂H₄)₂]

Von Heinz Hoberg*, Klaus Jenni, Klaus Angermund und Carl Krüger

Kürzlich berichteten wir über die 1/1-CC-Kupplung von CO₂ mit 1,3-Butadien am Eisen(0)-System^[1]. Wir haben unsere Untersuchungen nun auf Umsetzungen von Ethen an Eisen(0)-Komplexen ausgedehnt. CC-Verknüpfungen zwischen Ethen und CO₂ lassen sich an Nickel(0) so steuern, daß in Abhängigkeit vom Liganden im Zuge der sauren Hydrolyse entweder Propionsäure^[2] oder *n*-Pentensäuren^[3] entstehen. An Molybdän(0)- oder Wolfram(0)-Komplexen wird hierbei Acrylsäure gebildet^[4].

Wie wir fanden, induziert das Eisen(0)-System weitere unerwartete CC-Verknüpfungsschritte zwischen CO₂ und Ethen. Das π -gebundene Ethen reagiert im bekannten 18e-Komplex Ethenbis[P,P'-ethylen-bis(diphenylphosphan)]eisen(0)^[5] nicht mit CO₂ (5 bar, 80°C) zum Carboxylat. Es gelang uns jedoch, einen neuartigen Ligand-Fe⁰-C₂H₄-Komplex herzustellen, an dem erstmalig die angestrebten CC-Kupplungen möglich sind.

Bei der Reduktion von FeCl₂ mit Mg^[6] in Tetrahydrofuran (THF) unter Zusatz von Ethen und PEt₃ entsteht der 16e-Komplex Bis(ethen)bis(triethylphosphan)eisen(0) **1** in 72% Ausbeute [Fp = 16°C (Zers.), paramagnetisch, schwarze Kristalle]^[7].



Die Struktur von **1** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt. Im kristallinen Zustand hat der Komplex C₂-Symmetrie, wobei die Symmetrieachse durch das Fe-Atom läuft und den Winkel P1-Fe-P1* halbiert. Das Metallatom ist pseudo-tetraedrisch von zwei Ethen- und zwei Triethylphosphanmolekülen umgeben (Winkel zwischen der Ebene durch die Atome Fe, P1 und P1* und der Ebene durch das Eisenatom und die Mittelpunkte der Bindungen C1-C2 und C1*-C2*: 89.9°): die beiden Ethenliganden sind jedoch um 35.8° (Torsionswinkel C1-C2-C1*-C2*) gegeneinander verdreht.

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. K. Jenni, Dr. K. Angermund [*], Prof. Dr. C. Krüger [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[*] Kristallstrukturanalyse

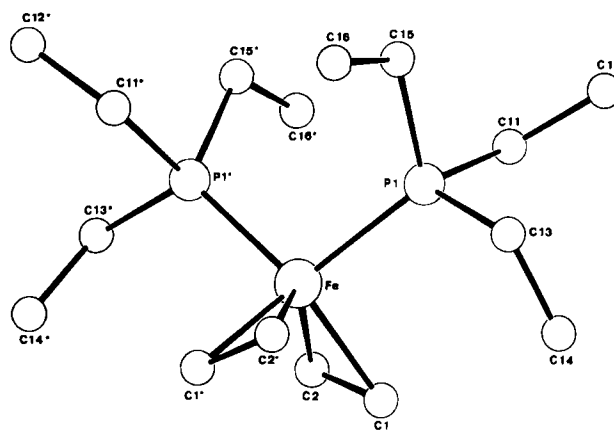


Abb. 1. Struktur von **1** [8] im Kristall. $a=14.572(6)$, $b=7.314(3)$, $c=18.487(8)$ Å, $\beta=98.13(3)^\circ$, $V=1950.6$ Å³, $T=100$ K, $\lambda=0.71069$ Å, $C2/c$, $Z=4$, $\rho_{\text{calc}}=1.19$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Mol}}=9.23$ cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur (0.911 min., 1.135 max.), 2658 Reflexe gemessen ($\pm h \pm k \pm l$), 1347 unabhängige Reflexe, davon 1271 Reflexe beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$), H-Atompositionen gefunden, aber nicht verfeinert, 87 verfeinerte Parameter, $R=0.028$, $R_w=0.036$ ($w=1/\sigma^2(F_o)$), maximale Reste elektronendichte 0.27 e/Å³. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-P1 2.267(1), Fe-C1 2.083(2), Fe-C2 2.105(3), P1-C11 1.854(2), P1-C13 1.855(3), P1-C15 1.850(2), C1-C2 1.382(4); P1-Fe-P1* 106.2(1), P1-Fe-C1 98.0(1), P1-Fe-C2 120.0(1), C1-Fe-C2 38.5(1), C1-Fe-C1* 100.4(1), C1-Fe-C2* 103.3(1), C2-Fe-C2* 128.9(1) [9].

Zur Untersuchung des Verhaltens von **1** gegenüber CO₂ wurde der Komplex zunächst bei -78°C in THF gelöst und CO₂ (1 bar) eingeleitet. Hierbei findet jedoch nur die „reduktive Disproportionierung“ zu Eisencarbonat und Kohlenmonoxid^[10], nicht aber die gewünschte Carboxylatbildung statt. Offenbar ist das in **1** vorgegebene PEt₃/Fe-Molverhältnis von 2/1 hierfür zu klein.

Eine CC-Verknüpfung zwischen Ethen und CO₂ wird an Eisen(0) jedoch erreicht, wenn die Umsetzung nach Zusatz von weiteren Liganden wie z. B. PMe₃, P,P'-Ethylenbis(dicyclohexylphosphan) (DCPE) oder P,P'-Ethylenbis(dimethylphosphan) (DMPE) durchgeführt wird^[11]. Die dabei gebildeten Eisencarboxylate ließen sich zunächst an der C=O-Streckschwingungsbande bei 1580 cm⁻¹ im IR-Spektrum erkennen. Welche Art der Carboxylatbildung eingetreten war, wurde durch saure Hydrolyse des Komplexgemisches in Methanol anhand der erhaltenen Methylester bestimmt (Tabelle 1). Überraschend ist, daß keine Mono-, sondern ausschließlich Dicarbonsäuren, nämlich Bernsteinsäure **4** und die isomere Methylmalonsäure **8**, entstehen.

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, haben die Liganden einen signifikanten Einfluß auf das Ergebnis der CC-Verknüpfungsreaktion. Ob dieser sterischer oder elektronischer Art ist oder auf dem Chelat-Effekt der zweizähligen Phosphane allein beruht, läßt sich noch nicht entscheiden. Offenbar leiten sich die Eisendicarboxylate **3** und **7** von einer gemeinsamen instabilen Zwischenstufe, dem Oxaferrocyclopentanon **2**, ab.

Während die Bildung von **4** (Insertion von CO₂ in die Fe-C- σ -Bindung von **2** zu **3**, Weg A) mit entsprechenden Reaktionsfolgen bei der Umsetzung von 1,3-Butadien sowohl an Nickel(0)-^[12] als auch an Eisen(0)-Systemen^[1] vergleichbar ist, wird für die unerwartete Entstehung von **8** der Reaktionsverlauf B postuliert: β -H-Eliminierung führt zu **5**; erneute Hydrometallierung liefert das Methyloxaferrocyclobutanon **6**^[13], aus dem durch CO₂-Insertion **7** gebildet wird. Aus **7** setzt methanolische HCl schließlich den Diester **8** frei.

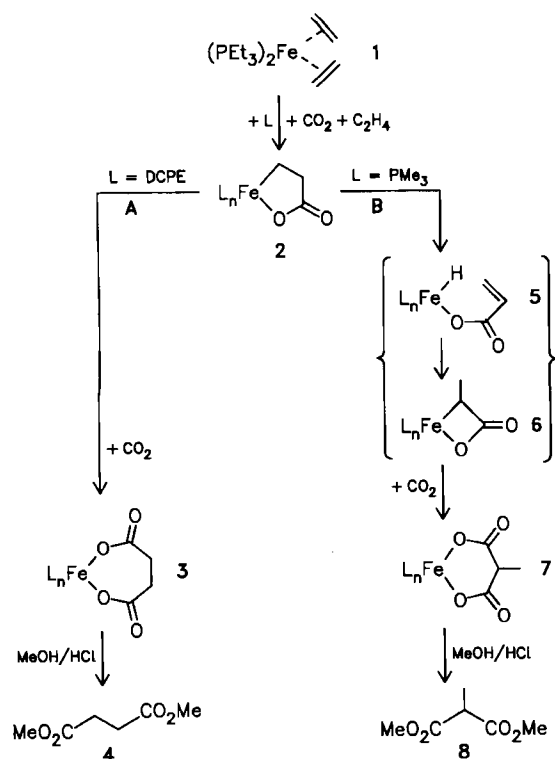


Tabelle 1. Ligandeneinfluß auf Ausbeute und Molverhältnis der Dicarbonsäuren 4 und 8 bei Umsetzung von 1 mit CO₂.

L	Molverh. L/1	Ausb. [%]	Molverh. 4/8
PMe ₃	3/1	60	1/400
[Me ₂ P-CH ₂ -] ₂ (DMPE)	1/1	57	1/7
[(c-C ₆ H ₁₁) ₂ P-CH ₂ -] ₂ (DCPE)	2/1	49	10/1

Eingegangen am 17. Oktober,
veränderte Fassung am 17. November 1986 [Z 1954]

- [1] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 810.
 [2] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) C 51.
 [3] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) C 41.
 [4] R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5529.
 [5] G. Hata, H. Kondo, A. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 2278.
 [6] Mit Mg* wird eine Suspension von Mg-Sand, Korngröße 50 mesh, in THF unter Zusatz von 0.5 mL Ethylbromid bezeichnet.
 [7] *Arbeitsvorschrift* für 1: 3.20 g (131.69 mmol) Mg* in 20 mL THF werden auf -78°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit Ethen gesättigt. Hiermit wird eine ebenfalls bei -78°C mit Ethen gesättigte Suspension von 15.83 g (125 mmol) FeCl₂ und 29.5 g (36.4 mL, 250 mmol) PEt₃ in 240 mL THF vereinigt. Nach 36 h Rühren bei -40°C wird das THF bei -15°C/10⁻³ bar abdestilliert, der Rückstand in 1 L kaltem Pentan (-30°C) aufgenommen, filtriert, mehrmals nachgewaschen und das Filtrat auf -78°C gekühlt. Das dabei in großen Nadeln auskristallisierende 1 wird isoliert und getrocknet. Ausbeute: 31.45 g (90.36 mmol, 72%); Fp = 16°C (Zers.); IR (KBr, -55°C): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3040, 1194, 1178 (C₂H₄); 2961, 1458, 1417, 1373, 1039/1028, 763, 724 (PEt₃); korrekte Elementaranalyse.
 [8] Die Rechnungen wurden auf VAX-11/780-, VAX-11/730- und Micro-VAX-II-Rechnern durchgeführt. Zusätzlich zu einigen selbstgeschriebenen Programmen wurde die folgende Software benutzt: TRACER von S. L. Lawton und R. A. Jacobson, SHELX-76 von G. M. Sheldrick, FMLS, eine modifizierte Version des ORFLS von W. R. Busing und H. A. Levy, XANADU von P. Roberts und G. M. Sheldrick, DAESD von R. E. Davis und ORTEP von C. Johnson.
 [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2213.

[11] *Typische Arbeitsvorschrift* für 4 und 8: 1.48 g (4.25 mmol) 1 und 0.97 g (1.29 mL, 12.76 mmol) PMe₃ werden in 70 mL THF (-78°C) gelöst; über eine Bürette werden zunächst 286 mL (12.76 mmol) Ethen und anschließend 286 mL (12.76 mmol) CO₂ eingeleitet. Unter Ausgleich des entstehenden Überdrucks wird langsam (6 h) auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 1.12 g; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1580 (C=O). Der getrocknete Feststoff wird bei -30°C mit 4 mL 6 N methanolischer HCl versetzt. Nach 24 h Rühren wird die Lösung mit NaHCO₃ neutralisiert. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum (2 · 10⁻⁴ bar) abdestilliert. Das Destillat enthält laut GC 0.93 mg (6.36 · 10⁻³ mmol, 0.15%) 4 und 370.84 mg (2.54 mmol, 59.76%) 8. Die Identifizierung gelang durch Vergleich der MS-Spektren aus der GC-MS-Kopplung mit Literaturdaten, die Quantifizierung durch Berechnung aus den GC-Flächen unter Berücksichtigung der Responsefaktoren gegenüber Essigsäure-isopentylester als internem Standard. - Die Umsetzungen von 1 in Gegenwart der Liganden DMPE und DCPE in den in Tabelle 1 angegebenen Mengenverhältnissen wurden analog durchgeführt.

[12] H. Hoberg, B. Apoteker, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) C 15.

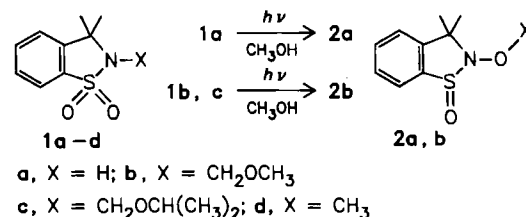
[13] Ringkontraktionen wurden auch schon an Platinacyclopentan- (vgl. G. B. Young, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5808), Tantalacyclopentan- (vgl. S. L. McLain, J. Sancho, R. R. Schrock, *ibid.* 101 (1979) 5451) und Oxanickelacyclohexanonkomplexen (vgl. K. Sano, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1982, 695) beobachtet.

Ungewöhnliche Photoisomerisierung eines cyclischen Sulfonamids**

Von Dietrich Döpp*, Carl Krüger*, Peter Lauterfeld und Eleonore Raabe*

Professor Howard E. Zimmerman
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei offenkettigen Sulfonamiden R-SO₂-NH-R' können die R-S-, S-N- oder N-R'-Bindungen lichtinduziert gespalten werden; die Spaltstücke gehen radikaltypische Reaktionen ein^[1]. Wir fanden nun, daß 3,3-Dimethyl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1,1-dioxid **1a** (in zwei Stufen leicht aus Saccharin darstellbar^[2]) bei Bestrahlung mit dem Quarzglasgefilterten Licht eines Quecksilberdampf-Niederdruckbrenners ($\lambda = 254$ nm) in Methanol rasch und vollständig in sein Isomer 2-Hydroxy-3,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,2-benzothiazol-1-oxid **2a** überführt wird^[3]. **2a** ist kristallin gut lagerfähig, isomerisiert jedoch in Lösung (besonders unter dem Einfluß von Säure) merklich zu **1a** zurück.



Die Kristallstrukturanalyse^[4] von **2a** (Abb. 1) zeigt deutlich den verzerrten, gefalteten Fünfring mit trigonal-pyramidalem N- und S-Atom. Das Hydroxy-H-Atom (H2) ist durch eine fast lineare intermolekulare Wasserstoffbrücke an das Sulfoxid-O-Atom (O1') eines Nachbarmoleküls gebunden (Abb. 2).

[*] Prof. Dr. D. Döpp, Dipl.-Chem. P. Lauterfeld
Fachgebiet Organische Chemie der Universität - Gesamthochschule
Lotharstraße 1-21, D-4100 Duisburg 1
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. E. Raabe
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim

[**] Den Herren Prof. R. S. Givens (Lawrence, KS) und Prof. J. P. Pete (Reims) sei für stimulierende Diskussionen gedankt. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.