

Tabelle 2. Anteil der Konfigurationsisomere von **2a** und **2b** [%] [a]; in Klammern Gleichgewichtswerte nach [7].

| Isomer | 2a | 2b |
|--------------------|-------------|-------------|
| <i>trans-trans</i> | 87.8 (90.2) | 16.2 (17.7) |
| <i>cis-trans</i> | 8.7 (7.5) | 57.5 (59.2) |
| <i>cis-cis</i> | 3.5 (2.3) | 26.3 (23.1) |

[a] Ermittelt durch GC, vgl. Tabelle 1.

Bei beiden cyclischen Dienen liegt jeweils das thermodynamische Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomere vor (Tabelle 2). Während dieses bei **2a** zu 90% aus dem *trans-trans*-Isomer besteht, setzt es sich bei **2b** praktisch statistisch aus den drei möglichen Stereoisomeren zusammen.

Die bevorzugte Bildung des C₁₄-Ringes bei der Metathese von Cyclohepten führen wir auf die besondere konformative Stabilität von *trans-trans*-1,8-Cyclotetradecadien zurück^[8].

Arbeitsvorschriften^[10]

2a: In einem 250 mL-Dreihalskolben wird eine Mischung aus 11.6 g (0.12 mol) **1a** und 45 mL *n*-Pentan zum Sieden erhitzt. Die Dampfphase wird durch ein beheiztes Rohr zu einem Intensivkühler (-25°C) geführt, wo sie kondensiert. Das Kondensat durchläuft einen beheizten Schlangenkühler, wo es auf 35°C temperiert wird, und tropft dann auf eine Schüttsschicht aus 6.7 g Re₂O₇/Al₂O₃ (3.5 Gew.-% Re₂O₇, auf γ -Al₂O₃). Typenbezeichnung des Al₂O₃: CK 300 der Akzo; Katalysator-Herstellung: vgl. [9], die vor Versuchsbeginn mit 5.8 mL einer 0.25 M Lösung von Sn(CH₃)₄ in *n*-Hexan getränkt wurde. Nach Durchgang durch die Katalysatorschicht gelangt das Reaktionsgemisch in den Kolben zurück, wo sich die Metatheseprodukte anreichern, während nicht umgesetztes **1a** durch das niedrig siedende Solvens wieder dem Katalysator zugeführt wird. Nach 24 h werden Solvens und nicht umgesetztes **1a** abdestilliert. Eine Sublimation des Rückstands bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr liefert 7.9 g (68%) **2a**. Fp = 64°C . Korrekte Elementaranalyse. MS (70 eV): *m/z* 192 (M⁺, 12%), IR (KBr): 3045 ($=\text{C}-\text{H}$); 2975, 2940, 2875 ($\nu-\text{CH}_2-$); 1650 (C=C); 1475, 1445 ($\delta-\text{CH}_2-$); 980 ($\gamma=\text{C}-\text{H}$); 722 ($\gamma=\text{C}-\text{H}$) cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, TMS): δ = 1.33 (s, 12 H); 2.02 (s, 8 H); 5.20 (m, 4 H). – Die Metathese von **2a** mit Ethen im Autoklav (50 bar, 90°C) liefert am gleichen Katalysator erwartungsgemäß ausschließlich 1,8-Nonadien. Die Hydrierung von **2a** an Pd/C führt quantitativ zu Cyclotetradecan.

2b: Ansatz: 11.2 g Re₂O₇/Al₂O₃, getränkt mit 9.7 mL einer 0.25 M Lösung von Sn(CH₃)₄ in *n*-Hexan; 22.7 g (0.21 mol) Cycloocten, 140 mL *n*-Hexan. Versuchsdurchführung wie oben, jedoch Katalysator-Temperatur 50°C , Reaktionszeit 72 h und Isolierung von **2b** durch Rektifikation. Ausbeute von **2b**: 6.3 g (30%). Kp = $115^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. Korrekte Elementaranalyse. MS (70 eV): *m/z* 220 (M⁺, 21%), IR (KBr): 3005 ($=\text{C}-\text{H}$); 2980, 2920, 2850 ($\nu-\text{CH}_2-$); 1650 (C=C); 1460, 1440 ($\delta-\text{CH}_2-$); 970 ($\gamma=\text{C}-\text{H}$); 725 ($\gamma=\text{C}-\text{H}$) cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, TMS): δ = 1.31 (s, 16 H); 2.03 (s, 8 H); 5.40 (m, 4 H). – Die Metathese von **2b** mit Ethen im Autoklav (50 bar, 90°C) liefert am gleichen Katalysator erwartungsgemäß ausschließlich 1,9-Decadien. Die Hydrierung von **2b** an Pd/C führt quantitativ zu Cyclohexadecan.

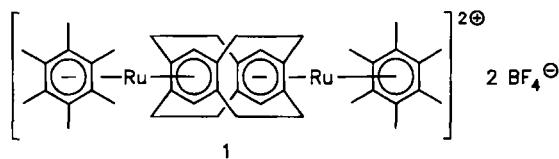
Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2138]

- [1] G. Wilke, *Angew. Chem.* 69 (1957) 397; 75 (1963) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 105; K. Kosswig in: *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. Bd. 9, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 676.
- [2] Übersichten: J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983; V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*, Wiley, Chichester/Editura Academiei, Bukarest 1985.
- [3] J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 141 (1970) 161.
- [4] H. Höcker, R. Musch, *Makromol. Chem.* 157 (1972) 201.
- [5] L. Turner, C. P. C. Bradshaw, Br. Pat. 1105565 (6. März 1968), British Petroleum Co.; L. G. Wideman, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4541; E. Wasserman, D. A. Ben-Esraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1968) 3286; H. J. Alkema, R. Van Helden, Br. Pat. 1118517 (3. Juli 1968), Shell Internationale Research Maatschappij N.V.
- [6] H.-J. Eberle, F.-H. Kreuzer, N. Zeitzer, DOS 3924977 (22. Mai 1986), Consortium für elektrochemische Industrie GmbH.
- [7] J. Dale, C. Moussebois, *J. Chem. Soc. C* 1966, 264.
- [8] C. Moussebois, J. Dale, *J. Chem. Soc. C* 1966, 260.
- [9] S. Warwel, H. Ridder, G. Hachen, *Chem.-Ztg.* 107 (1983) 115.
- [10] Vgl. auch H. Kätker, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1987.
- [11] Wir danken Herrn Dr. H. Keul, Aachen, für die Ausführung der GPC-Analysen.

Elektronendelokalisierung in Rutheniumkomplexen polycyclischer Arene**

Von Klaus-Dieter Plitzko und Virgil Boekelheide*

Die Entdeckung des Creutz-Taube-Ions^[1] stimulierte viele experimentelle^[2] und theoretische Arbeiten^[3] zum intramolekularen Einelektronen-Transfer bei gemischtvalemten Ionen. Viel weniger ist über intramolekulare Multielektronen-Transfers bekannt. Erst kürzlich haben wir über den Komplex **1** berichtet, der das erste diskrete gemischtvalente Molekülion (Klasse II) enthält, bei dem ein Netto-



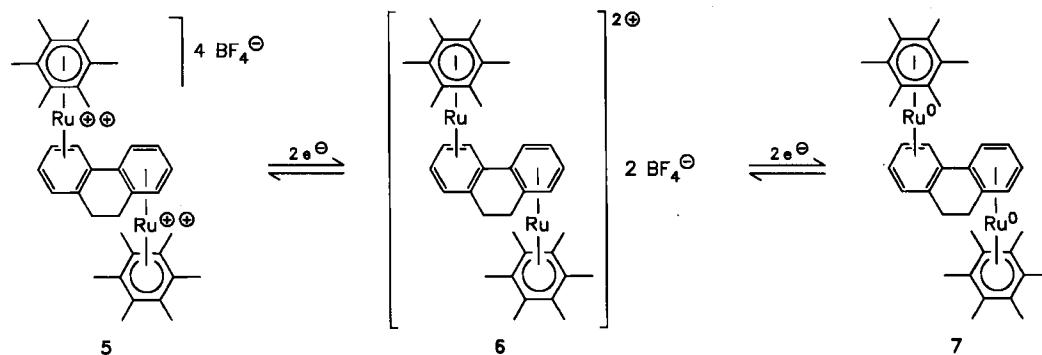
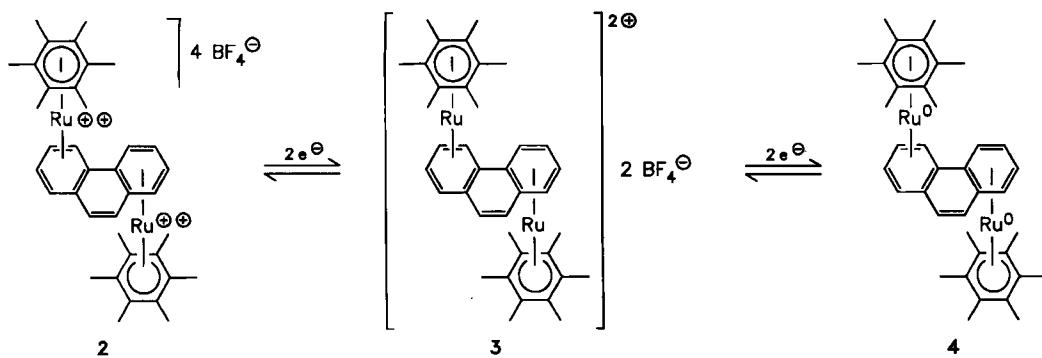
Zweielektronen-Übergang stattfindet^[4]. Fast gleichzeitig erschien die erste quantitative theoretische Analyse eines intramolekularen Zweielektronen-Transfers, die das Modell der vibronischen Kopplung (PKS) anwendete^[5]. Aufgrund unserer Studien über Diruthenium-Komplexe von [2_n]Cyclophanen interessieren wir uns für verschiedenartige Kohlenwasserstoff-Liganden. Frühere Arbeiten von Hendrickson et al.^[6] über Dieisen-Komplexe polycyclischer Arene wiesen auf gemischtvalente Eigenschaften mit Ein-elektronen-Übergang hin. Es erschien uns wichtig, einige Beispiele von Diruthenium-Komplexen polycyclischer Arene zu untersuchen, um ihre Eigenschaften als gemischtvalente Ionen mit einem Netto-Zweielektronen-Transfer mit denen von **1** zu vergleichen.

Wir beschreiben hier Synthese und Eigenschaften der Bis(η^6 -hexamethylbenzol)diruthenium-Komplexe von Phenanthren, **3**, und von 9,10-Dihydrophenanthren, **6**. Das Kation von **3** ist ein typisches gemischtvales Ion der Klasse II, ähnlich dem Kation von **1**, aber mit einer viel größeren Energiebarriere für die intramolekulare Elektronen-Übertragung. Überraschenderweise tritt beim Kation von **6** über den gesamten experimentell zugänglichen Temperaturbereich eine Elektronendelokalisierung auf. Man kann nicht mit Sicherheit sagen, ob in diesem Kation vollständige Delokalisierung der Elektronen vorliegt oder ob es ein Ion der Klasse II ist, das eine sehr geringe Energiebarriere für den Elektronen-Transfer aufweist. In jedem Fall ist das Kation von **6** ein höchst ungewöhnliches „gemischtvales“ Ion mit Ruthenium in niedrigen Oxidationsstufen.

Die Synthese der Komplexe **2** und **5** verläuft leicht und in hoher Ausbeute durch die Reaktion von Phenanthren bzw. 9,10-Dihydrophenanthren mit dem Solvenskomplex von (η^6 -Hexamethylbenzol)ruthenium(II)-bis(tetrafluoroborat), wenn die für **1** erfolgreiche Arbeitsvorschrift adaptiert^[4], als Lösungsmittel jedoch Propylenkarbonat benutzt wird^[7]. Cyclovoltammetrische und coulometrische Messungen an **2** ergaben zwei reversible Zweielektronen-Übergänge, die der Bildung von **3** und **4** entsprechen: $E_{1/2}^I$ (vs. SCE) = -0.185 ± 0.005 V und $E_{1/2}^{II}$ = -0.677 ± 0.005 V. Aus der Differenz (492 mV) der beiden Redoxpotentiale lässt sich die Komproportionierungskonstante (K_c) für

[*] Prof. Dr. V. Boekelheide, Dr. K.-D. Plitzko
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, OR 97403 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Nr. CHE-8219282) gefördert. K.-D. P. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium (1985–1987).



das Gleichgewicht $2 + 4 \rightleftharpoons 3$ zu $4.4 \cdot 10^{16}$ berechnen. Analog wurden für **5** zwei reversible Zweielektronen-Übergänge ermittelt, die der Bildung von **6** und **7** entsprechen: $E_{1/2}^{\text{I}} = -0.195 \pm 0.005$ V und $E_{1/2}^{\text{II}} = -1.177 \pm 0.010$ V; die Differenz der Redoxpotentiale beträgt hier 982 mV. Dies ergibt eine Komproportionierungskonstante für das Gleichgewicht $5 + 7 \rightleftharpoons 2 \cdot 6$ von $1.6 \cdot 10^{33}$, was auf eine starke Delokalisierung der Elektronen in **6** hindeutet. Chemische Reduktion von **2** und **5** mit Bis(hexamethylbenzol)ruthenium(0) als Reduktionsmittel^[4] ermöglichte die Isolierung von **3** und **6** als dunkelrote Kristalle in hoher Ausbeute^[7].

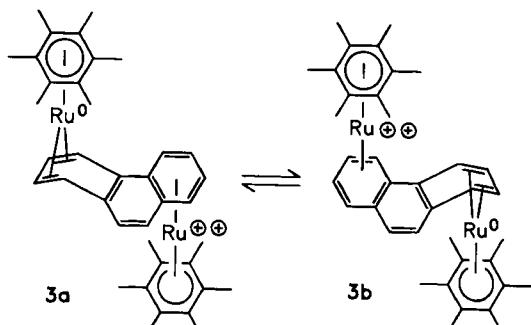
Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3** und **6**. hmb = Hexamethylbenzol.

3: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 360 MHz): $\delta = 7.63$ –7.61 (m, 2 H, 7,8-H), 7.43–7.39 (m, 1 H, 6-H), 7.15–7.12 (m, 1 H, 5-H), 6.36 (tt, $J_1 = 5.76$, $J_2 = 1.08$ Hz, 1 H, 2-H), 6.29 (dd, $J_1 = 5.76$, $J_2 = 1.08$ Hz, 1 H, 9-H), 5.98 (tt, $J_1 = 5.76$, $J_2 = 1.08$ Hz, 1 H, 3-H), 4.15 (dd, $J_1 = 5.76$, $J_2 = 1.08$ Hz, 1 H, 10-H), 3.68–3.65 (m, 1 H, 1-H), 3.22 (dd, $J_1 = 5.76$, $J_2 = 1.08$ Hz, 1 H, 4-H), 2.04 (s, 18 H, hmb-CH₃-Ru^{II}), 1.90 (s, 18 H, hmb-CH₃-Ru⁰)

6: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 360 MHz): $\delta = 5.84$ (tt, $J_1 = 5.04$, $J_2 = 1.08$ Hz, 2 H, 2,7-H), 4.85 (tt, $J_1 = 6.84$, $J_2 = 1.08$ Hz, 2 H, 3,6-H), 4.71 (dd, $J_1 = 5.04$, $J_2 = 1.08$ Hz, 2 H, 1,8-H), 4.12 (dd, $J_1 = 6.84$ Hz, $J_2 = 1.08$ Hz, 2 H, 4,5-H), 2.13 (s, 36 H, hmb-CH₃), 2.03 (d, $J = 9.6$ Hz, 2 H, 9,10-H), 1.52 (d, $J = 9.6$ Hz, 2 H, 9,10-H)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** und **6** (siehe Tabelle 1) zeigen, daß **3** zwei Signalgruppen aromatischer Protonen und zwei Singulets für die Methylprotonen ergibt. Aus dem Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3** mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Modellverbindungen (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^6 -phenanthren)ruthenium(II) und (η^6 -Hexamethylbenzol)(η^4 -phenanthren)ruthenium(0) folgt eindeutig die Zuordnung der zwei unterschiedlichen Rutheniumumgebungen in **3** zu einem Ru^{II}- und einem Ru⁰-Zentrum^[7]. Hierfür spricht auch ein Vergleich der entsprechenden $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Somit liegt auf der NMR-Zeitskala das gemischt-valente Ion **3** in nur einer der Konformatio-

nen **3a** oder **3b** vor. Die Energiebarriere für dieses postulierte Gleichgewicht muß groß sein, denn das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** in $[\text{D}_6]\text{Ethylenglykol}$ ändert sich zwischen 25 und 170°C nicht.



Im krassen Gegensatz zu den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3** stehen die von **6**. Dessen Spektrum ist vollkommen symmetrisch und weist nur ein Singulett für die Methylprotonen, zwei Doublets für die überbrückenden Methylenprotonen und vier Signale aromatischer Protonen auf. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6** ist ebenfalls hochsymmetrisch^[7]. Ferner zeigt eine Lösung von **6** in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHClF}_2$ NMRspektroskopisch keinerlei Veränderungen zwischen 25 und –135°C. Deshalb muß das Kation von **6** entweder ein delokalisiertes gemischtvalentes Ion sein, oder, wenn es ein Ion der Klasse II ist, dann muß die Energiebarriere für den Elektronentransfer sehr klein sein.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu treffen ist nicht einfach und bedarf weiterer Untersuchungen^[8]. Der krasse Gegensatz in den Eigenschaften der Kationen von **3** und **6** veranschaulicht den großen Unterschied, den eine einzige Doppelbindung verursachen kann. Es hat sich gezeigt, daß der Elektronentransfer in Diruthenium-Komplexen polycyclischer Arene ähnlich

schnell oder schneller als der in Diruthenium-Komplexen von $[2_n]$ Cyclophanen sein kann.

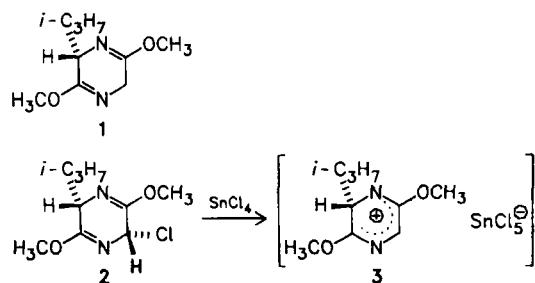
Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2134]

- [1] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988; *ibid.* 95 (1973) 1086.
- [2] D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* 60 (1984) 107.
- [3] G. C. Allen, N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 357.
- [4] R. H. Voegeli, H. C. Kang, R. G. Finke, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7010.
- [5] K. Prassides, P. N. Schatz, K. Y. Wong, P. Day, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5588.
- [6] W. H. Morrison, Jr., E. Y. Ho, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 500.
- [7] K.-D. Plitzko, *Dissertation*, University of Oregon, Eugene, OR, USA, März 1987. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften aller neuen Verbindungen sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [8] Die Klassifizierung des Creutz-Taube-Ions, zum Beispiel, ist immer noch kontrovers (siehe U. Fürholz, H.-B. Bürgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Head, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 121).

Optisch aktive α -Arylglycinester durch asymmetrische Friedel-Crafts-Alkylierung mit dem chiralen Kation des Bislactimethers von cyclo-(L-Val-Gly)**

Von Ulrich Schöllkopf*, Sabine Grüttner,
Ralf Anderskewitz, Ernst Egert* und Michael Dyrbusch

In den letzten Jahren haben wir mit metallierten Bislactimethern von 2,5-Piperazindionen eine asymmetrische Synthese für nicht-proteinogene Aminosäuren entwickelt, die als Bislactimether-Methode bekannt geworden ist^[1]. Ihr Anwendungsbereich ließe sich erweitern, wenn es gelänge, das Bislactimether-Kation 3 – ein chirales, nichtracemisches Glycinkation-Äquivalent^[2] – zu erzeugen und mit Olefinen oder Arenen in einer Friedel-Crafts-Reaktion (FC-Reaktion) umzusetzen. Mit Arenen käme man so zu optisch aktiven α -Arylglycinen, die wegen ihrer potentiellen biologischen Aktivität und als pharmakophore Bausteine von Medikamenten interessieren^[3]. Zwar sind schon asymmetrische Synthesen von α -Arylglycinen nach der Strecker-Methode beschrieben^[4], doch fehlte bisher der Zugang durch asymmetrische FC-Reaktion.



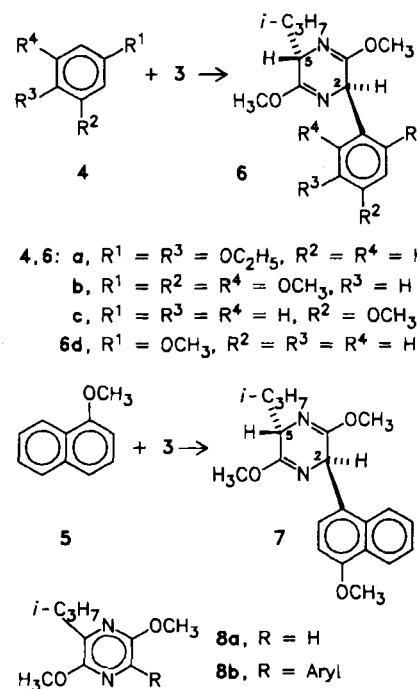
Wir berichten hier über die asymmetrische Synthese von alkoxy-substituierten α -Arylglycin-methylestern vom Typ

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dipl.-Chem. S. Grüttner, Dr. R. Anderskewitz
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Dr. E. Egert, M. Dyrbusch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 35.
Mitteilung. - 34. Mitteilung: U. Schöllkopf, W. Kühnle, E. Egert, M.
Dyrbusch, *Angew. Chem.* 99 (1987) 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26
(1987) 480.

9. Diese Synthese geht aus vom Chlorid 2⁽⁵⁾ des Bislactimethers 1^[6], das in Gegenwart der alkoxy-substituierten Arene 4 oder 5 mit Zinn-tetrachlorid als Lewis-Säure umgesetzt wird. Das intermediär entstehende Ionenpaar 3 reagiert mit 4 bzw. 5 in einer FC-Reaktion^[7] zu den Verbindungen 6 bzw. 7 (Tabelle 1). Daneben werden geringe



Anteile der Pyrazinderivate 8a oder 8b gebildet. Mit Anisol 4c tritt – wie immer bei FC-Alkylierungen – das Problem der Regioselektivität auf, doch konnten die Regioisomeren 6c und 6d gaschromatographisch getrennt werden^[8].

Tabelle 1. FC-Addukte 6a-d, 7.

| | 6a | 6b | 6c | 6d | 7 |
|---------------------|----------------|-------------|-------------------|-----------|----------------|
| Ausbeute [%] | 65 | 67 | 62 (11.5 : 1) [a] | 71 | |
| (2R,5S):(2S,5S) [b] | 93.5 : 6.5 [c] | 65 : 35 [d] | 95[a] : 5[a] | 97 : 3[a] | 94.5 : 5.5 [e] |
| Fp [°C] | 66–67 [c] | 172–174 [d] | 42–43 [f] | | 96–97 [e] |

[a] Getrennt durch GC [8]; bei 6d nur das (2R,5S)-Isomer isoliert. [b] Durch Kapillar-GC [9] der Rohprodukte bestimmt. [c] Hauptdiastereomer kristallisiert aus Cyclohexan. [d] Hauptdiastereomer kristallisiert aus Cyclohexan/Dichlormethan bei 4°C. [e] Hauptdiastereomer kristallisiert aus Pentan. [f] Hauptdiastereomer kristallisiert aus dem flüssigen Diastereomerengemisch.

Die *trans*-Anordnung der Substituenten an C-2 und C-5 von 6 und 7 wurde bewiesen a) durch die (im Bislactimether-System für die *trans*-Konfiguration typischen $^5J_{H-5/H-2}$ -Werte von ca. 4 Hz, b) durch die Röntgen-Strukturanalyse eines FC-Addukts (6c mit O*i*C₃H₇ statt OCH₃, Abb. 1)^[10] und c) durch Hydrolyse von 9c (vgl. unten) zu (*R*)-(–)-*p*-Anisylglycin.

Die FC-Addukte 6a-c mußten wegen der Gefahr der Epimerisierung oder Racemisierung unter möglichst milden Bedingungen zu den (bisher unbekannten) (*R*)- α -Arylglycin-methylestern 9a-c und zu L-Valin-methylester 10 hydrolysiert werden (0.1 N HCl, 2 Äquivalente, Raumtemperatur)^[11]. Bei der Hydrolyse von 6c trat jedoch selbst unter diesen Bedingungen zu ca. 5–10% Epimerisierung/Racemisierung ein^[11]. Der neben den Zielverbindungen 9 an-