

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

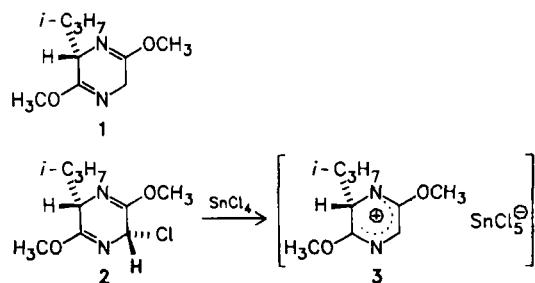
Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2134]

- [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.



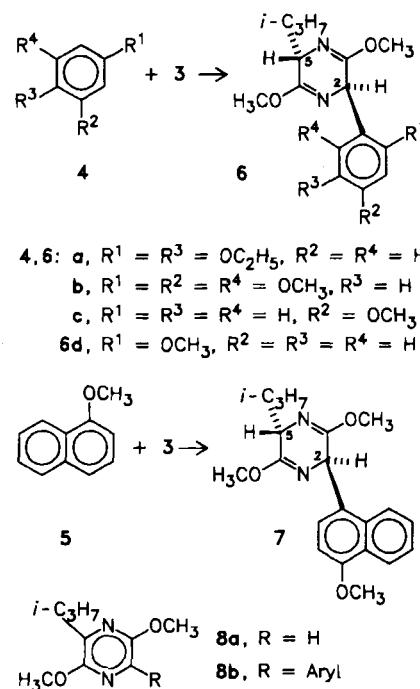
Wir berichten hier über die asymmetrische Synthese von alkoxy-substituierten α -Arylglycin-methylestern vom Typ

[*] 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].

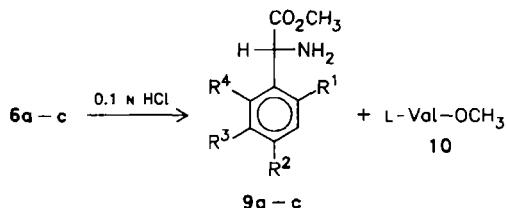
Tabelle 1. FC-Addukte 6a-d, 7.

	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 OiC_3H_7 statt OCH_3 , 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-



a, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$

b, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^3 = \text{H}$

c, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$

fallende L-Valin-methylester **10** konnte im Vakuum entfernt werden. Da die Konfiguration von *p*-Anisylglycin bekannt ist^[12], haben wir **9c** mit 6 N HCl hydrolysiert und dabei (wenngleich wegen der relativ drastischen Bedingungen unter partieller Racemisierung) (*R*)-(–)-*p*-Anisylglycin erhalten (vgl. oben).

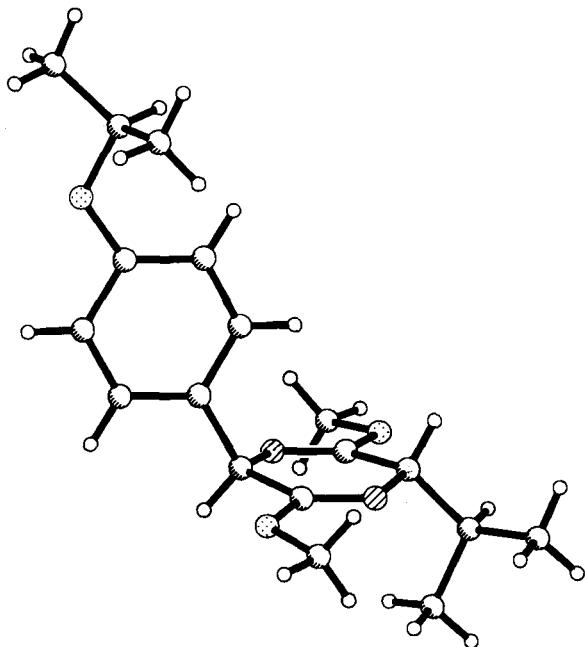


Abb. 1. Struktur eines FC-Addukts (**6c** mit $\text{O}_i\text{C}_2\text{H}_5$ statt OCH_3) im Kristall; $\oplus = \text{O}$, $\ominus = \text{N}$. Bemerkenswert ist die Orthogonalität von Arylring und Heterocyclus [11].

Arbeitsvorschriften

Korrekte Elementaranalysen aller Verbindungen. $[\alpha]_D^{20}$ -Werte mit $c = 1.3 \text{ g}/100 \text{ mL Ethanol}$ ermittelt; 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3).

6a: Zur Lösung von 3.32 g (20.0 mmol) **4a** in 40 mL Dichlormethan injizierte man bei -78°C 1.30 g (5.0 mmol) SnCl_4 , rührte kurz und injizierte dann das aus 0.92 g (5.0 mmol) **1** nach [5] hergestellte Chlorid **2** (als Lösung in Dichlormethan [5]). Nach 6 h bei -78°C fügte man 50 mL Phosphatpuffer ($\text{pH}=7$) und 20 mL Dichlormethan zu, trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je ca. 30 mL Chloroform [13]. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 und Entfernen des Solvens bei 12 Torr enthielt der Rückstand überschüssiges **4a**, **6a** sowie (wenig) **8a**, das bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr entfernt wurde. Destillation des Rückstands bei 10^{-2} Torr im Kugelrohrapparat ergab als Vorlauf **4a**. Ausbeute an **6a**: 1.14 g (65%), $\text{Kp} = 150^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Beim Stehen mit wenig Cyclohexan kristallisierte (*2R,5S*)-**6a** ($\text{Fp} = 66-67^\circ\text{C}$)

6b: Analog **6a** aus 0.84 g (5.0 mmol) **4b**, 1.04 g (4.0 mmol) SnCl_4 und 0.74 g (4.0 mmol) **1**. Aus dem Rückstand entfernte man überschüssiges **4b** bei $60^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. Ausbeute an **6b**: 0.94 g (67%), Diastereomerengemisch. Kristallisation aus Cyclohexan/Dichlormethan bei 4°C ergab (*2R,5S*)-**6b**, $\text{Fp} = 172-174^\circ\text{C}$

6c/d: Analog **6a** aus 0.43 g (4.0 mmol) **4c**, 0.52 g (2.0 mmol) SnCl_4 und 0.37 g (2.0 mmol) **1**. Aus dem Rückstand entfernte man das überschüssige **4c** bei

$20^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Ausbeute an **6c/d**: 0.36 g (62%), etwas mit **8a, b** verunreinigt [14]. **6c** und **6d** mußten gaschromatographisch getrennt werden [8]

7: Analog **6a** aus 0.55 g (3.5 mmol) **5**, 0.78 g (3.0 mmol) SnCl_4 und 0.55 g (3.0 mmol) **1**. Aus dem Rückstand entfernte man größtenteils überschüssiges **5** bei $20^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. Rohausbeute an **7**: 0.32 g (71%); Kristallisation aus Pentan ergab (*2R, 5S*)-**7**, $\text{Fp} = 96-97^\circ\text{C}$

9a: 0.32 g (1.0 mmol) **6a** rührte man 12 h bei Raumtemperatur mit 20 mL (2.0 mmol) 0.1 N HCl und ca. 5 mL Tetrahydrofuran. Man extrahierte mit ca. 20 mL Ether, der verworfen wurde, sättigte mit NaCl, fügte ca. 15 mL Ether und dann unter kräftigem Rühren conc. NH_3 bis $\text{pH} = 9-10$ zu. Man trennte die Etherphase ab und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 15 mL Ether. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit MgSO_4 getrocknet. Entfernen des Ethers im Vakuum und von 10 bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr (Kugelrohrapparat) ergab 0.26 g (89%) **9a**, ee 95% [15], $[\alpha]_D^{20} = -94.4^\circ$. Beim Destillieren ($100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr) racemisierte **9a** teilweise. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.34$ (t, $J = 7$ Hz, 6H; OCH_2CH_3), 1.97 (s, 2H; NH_2), 3.68 (s, 3H; CO_2CH_3), 3.96 (q, $J = 7$ Hz, 4H; OCH_2CH_3), 4.64 (s, 1H; $\text{CH}-\text{CO}-$), 6.65-6.90 (3H; Aryl-H)

9b: Analog **9a** aus 0.35 g (1.0 mmol) (*2R,5S*)-**6b**; 0.135 g (60%) **9b**, ee > 95% [15], $[\alpha]_D^{20} = -77.6^\circ$, $\text{Fp} = 75-77^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.93$ (br. s, 2H; NH_2), 3.66 (s, 3H; CO_2CH_3), 3.80 (s, 6H; $\sigma\text{-OCH}_3$), 3.81 (s, 3H; $p\text{-OCH}_3$), 4.93 (s, 1H; $\text{CH}-\text{CO}-$), 6.13 (2H; Aryl-H)

9c: Analog **9a** aus 0.43 g (1.5 mmol) (*2R,5S*)-**6c** (de ≈ 89%, durch GC [8] von **6d** getrennt), 2 h Hydrolyse; 0.20 g (69%) **9c**, ee ≈ 84% [15], $[\alpha]_D^{20} = -117.3^\circ$, $\text{Fp} = 64-65^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.90$ (s, 2H; NH_2), 3.66 (s, 3H; $p\text{-OCH}_3$), 3.77 (s, 3H; CO_2CH_3), 4.52 (s, 1H; $\text{CH}-\text{CO}-$), 6.81-7.22 (4H; Aryl-H)

Eingegangen am 13. Februar,
veränderte Fassung am 24. März 1987 [Z 2103]

[1] Übersichten: U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1799; *Chem. Scr.* 25 (1985) 105; in H. Prinzbach, G. Schill, J. Streith (Hrsg.): *Organic Synthesis: An Interdisciplinary Challenge*, Blackwell, Oxford 1985, S. 101ff.

[2] Zu achiralen Glycinkation-Äquivalenten siehe D. Ben-Ishai, S. Hirsch, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 955 und frühere Publikationen dieser Gruppe; T. Shono, *Tetrahedron* 40 (1984) 811; R. Kober, W. Hammes, W. Steglich, W. D. Bennet, M. J. O'Donell, R. L. Polt, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 695; Y. Ozaki, T. Iwasaki, H. Harkawa, M. Miyoshi, K. Madzujoto, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 391; zu chiralen Glycinkation-Äquivalenten siehe R. Kober, K. Papadopoulos, W. Miltz, D. Enders, W. Steglich, H. Reuter, H. Puff, *Tetrahedron* 41 (1985) 1693; P. J. Sinclair, D. Zhai, J. Reibenspies, R. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1103.

[3] Beispielsweise D-Phenylglycin oder D-p-Hydroxyphenylglycin als Seitenketten in den semisynthetischen Penicillinen Ampicillin bzw. Amoxycillin.

[4] a) K. Weinges, H. Brachmann, P. Stahnecker, H. Rodewald, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 566; b) K. Weinges, G. Brunc, H. Droste, *ibid.* 1980, 212; c) S. Yamada, S. Hashimoto, *Chem. Lett.* 1976, 921.

[5] U. Schöllkopf, H.-J. Neubauer, M. Hauptreif, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1065; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1066. Man verfuhr zunächst ausgehend von 5.0 mmol **1** wie dort beschrieben. Nach der Umsetzung mit Hexachlorethan entfernte man Tetrahydrofuran im Vakuum, extrahierte **2** mit ca. 40 mL Petrolether, filtrierte LiCl ab, entfernte den Petrolether im Vakuum und nahm **2** (5.0 mmol) in 10 mL Dichlormethan auf.

[6] U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93 (1981) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798; 1 ist kommerziell erhältlich: Merck-Schuchardt, D-6100 Darmstadt, MS-Info 85-14.

[7] Nicht-aktivierte Arene reagierten nicht.

[8] Präparative GC: Varian-220, 2.2 m Glassäule, OV-220 auf Chromosorb-W (AW-DMCS, 60/80 mesh), $\mu = 14-17 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T = 160^\circ\text{C}$, H_2 als Trägergas. Relative Retentionszeiten: **6c : cis-6c : 6d** = 1 : 1.64 : 1.74.

[9] Varian-3700, Durabond-1; 30 m, H_2 als Trägergas.

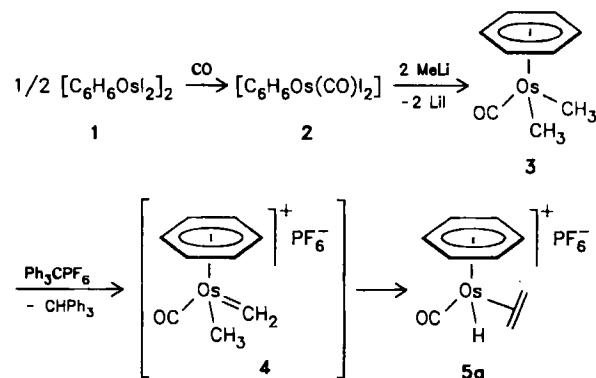
[10] Raumgruppe $P2_1$, $a = 1376.7(1)$, $b = 1026.4(1)$, $c = 1435.6(1)$ pm, $\beta = 114.66(1)^\circ$, $V = 1.844 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.07 \text{ nm}^{-1}$ (MoK_α); Kristalldimensionen: $0.7 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}^3$; 3961 gemessene Intensitäten, $2\omega_{\max} = 50^\circ$, 3448 symmetrieeinabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (direkte Methoden) und -feinern verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektrodendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R = 0.037$ ($R_w = 0.040$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006 \cdot F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52388, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] Es ist erstaunlich, daß die Verbindungen **6a-c**, mit einem zur Konjugation befähigten Arylring an C2 im sauren Medium nicht rasch zum Enamin tautomerisieren und damit an C2 epimerisieren. Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt (Abb. 1), steht der Arylring orthogonal zum Hete-

rocyclus. Diese Konformation dürfte bei den *o*-substituierten Arylringen (**6a**, **b**, **7**) besonders stark fixiert sein. Damit ist keine π -Konjugation zwischen Arylring und potentieller Enamin-Doppelbindung möglich.

- [12] R. F. Eizemberger, A. S. Ammons, *Org. Prep. Proced. Int.* 8 (1976) 149.
- [13] Mit Chloroform statt Dichlormethan trennen sich die Phasen beim Extrahieren besser.
- [14] Bei Bedarf kann **8a** durch Niederdruck-Chromatographie abgetrennt werden (Silicagel, Ether/Petrolether = 1/3), doch kann hierbei **6c/d** ge-ringfügig epimerisieren.
- [15] Mit 40 mol-% Eu(ffc), am $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Ester-OCH₃-Gruppe er-mittelt (CDCl_3): >95% wurde angenommen, wenn sich die Signale ver-schieben, aber keine Aufspaltung erkennbar ist.

Die Eigenschaften (Farbe, Stabilität, Leitfähigkeit) und spektroskopischen Daten von **5a**^[6] sind denen des früher auf völlig anderem Wege hergestellten Komplexes $[C_6H_5OsH(C_2H_4)PMe_3][PF_6]$ ähnlich^[7]. Wie bei diesem ist NMR-spektroskopisch kein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Alkyl-Isomer nachweisbar.

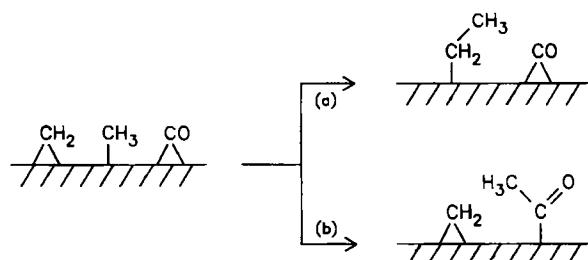


Hydridabspaltung aus $[C_6H_6Os(CO)(CH_3)_2]$:
Wandert eine metallgebundene Methylgruppe
bevorzugt zu einem CO- oder zu einem
CH₂-Liganden?**

Von Karin Roder und Helmut Werner*

Dr. Reinhard Schliebs zum 60. Geburtstag gewidmet

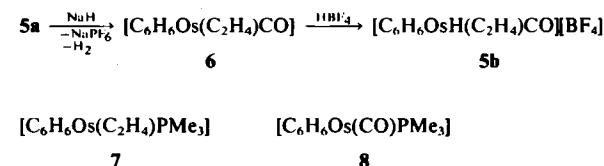
Die mechanistischen Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese gehen davon aus, daß die primäre C-C-Bindungsbildung an der Oberfläche des Katalysators entweder durch Verknüpfung einer CH_3 - mit einer CO- oder mit einer daraus durch Hydrierung entstandenen CH_2 -Gruppe erfolgt^[1]. Für beide Vorgänge gibt es an ein- und zweikernigen Metallkomplexen modellhafte Beispiele^[2,3]. Es blieb bisher jedoch offen, ob der Verknüpfungsschritt (a) oder (b) von Schema 1 bevorzugt abläuft, d. h. welchen der beiden bindungstheoretisch vergleichbaren Liganden CH_2 und CO bei der Anbindung der CH_3 -Gruppe gewinnt.



Schema 1.

Wir haben zur Beantwortung dieser Frage die Verbindung 3 aus 1 hergestellt und mit Ph_3CPF_6 umgesetzt. Dabei entsteht neben CHPh_3 (Nachweis durch $^1\text{H-NMR}$ und MS) ausschließlich der Ethen(hydrido)-Komplex 5a. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen^[4] nehmen wir an, daß das Tritylkation von einer CH_3 -Gruppe von 3 ein Hydrid-Ion eliminiert. Aus der Zwischenstufe 4 bildet sich durch CH_3 -Wanderung (wahrscheinlich nicht durch CH_2 -Insertion!^[3e]) die entsprechende Ethylmetall-Verbindung, aus der dann durch β -H-Verschiebung 5a entsteht. Für eine Radikalbeteiligung bei der Umwandlung von 3 nach 5a (wie sie bei der Bildung von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ aus $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{CH}_3)_2]$ und Ph_3CPF_6 nachgewiesen ist^[5]), spricht nichts.

Deprotonierung des Kations von **5a** mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) ergibt **6**, den ersten Halbsandwich-Komplex des Typs $[C_6H_6OsLL']$ mit zwei einzähnigen π -Acceptorliganden. Obwohl dadurch die Elektronendichte am Zentralatom geringer als in den vergleichbaren Komplexen **7^[7]** und **8^[8]** ist, lässt sich **6** mit stärkeren Säuren protonieren. Mit HBF₄ (in Ether) entsteht **5b**; NH₄PF₆ reagiert mit **6** nicht. **6** ist also wie **7**, **8** und die Verbindungen $[C_6H_6OsL_2]$ ($L = PPh_3$, P(OMe)₃)^[8] eine Metall-Base, wobei die Stärke der Metall-Basizität etwa derjenigen von $[C_6H_6Ru(C_2H_4)PMe_3]$ und $[C_6Me_6Ru(CO)PMe_3]$ entspricht^[9].



Perutz und *Haddleton* et al.^[10] haben kürzlich ausgehend von den Bis(ethen)-Komplexen $[C_5H_5M(C_2H_4)_2]$ ($M = Rh, Ir$) in Tieftemperatur-Matrizes die zu 6 strukturanalogen Verbindungen $[C_5H_3M(C_2H_4)CO]$ erzeugt und zur C–H-Aktivierung (selbst von Methan) verwendet. Da $[C_6H_6Os(C_2H_4)_2]$ bisher unbekannt ist, läßt sich 6 auf gleiche Weise nicht herstellen. Auch auf dem für 7, 8 und $[C_6H_6OsL_2]$ üblichen Wege^[7,8], d.h. durch Reduktion des entsprechenden Halogenoosmium(II)-Kations mit $NaC_{10}H_8$, gelang die Synthese von 6 bisher nicht. Die Umwandlung von 3 in 6 durch schrittweise Abspaltung eines Hydrid-Ions und eines Protons stellt somit eine sinnvolle Alternative zu den bisher bekannten Synthesemethoden dar und verspricht weitere Anwendungsmöglichkeiten. Die durch diese Studie gewonnene Erkenntnis, daß eine CH_3 -Gruppe leichter mit einer CH_2 - als mit einer CO-Gruppe kuppelt, ist indirekt auch als Bestätigung der bereits von *Fischer* und *Tropsch* geäußerten Vorstellungen über den Wachstumsschritt bei der nach ihnen benannten Synthese anzusehen, der als „Polymerisation von Methylen-Gruppen“ formuliert wurde^[11].

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. K. Roder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert. J. Keupp danken wir für tatkräftige experimentelle Mitarbeit.