

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

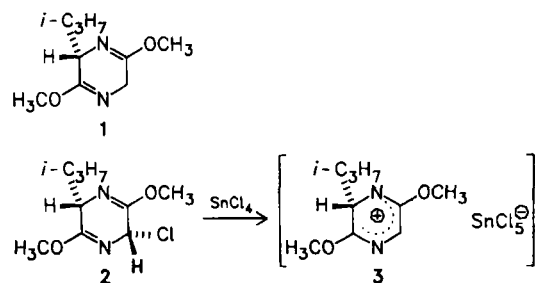
Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2134]

- [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 -Arylglycinerester 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.



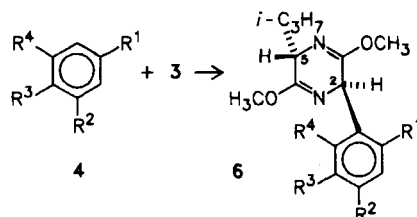
Wir berichten hier über die asymmetrische Synthese von alkoxy-substituierten α -Arylglycin-methylestern vom Typ

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

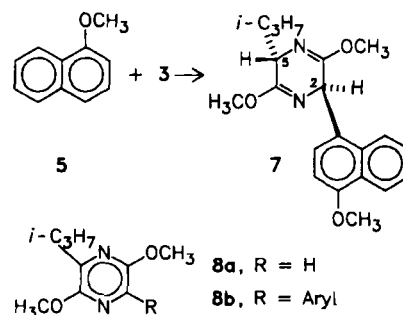
Dr. E. Egert, M. Dyrbusch
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] 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 Zinntetrachlorid 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



- 4, 6: a, $R^1 = R^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$, $R^2 = R^4 = \text{H}$
 b, $R^1 = R^2 = R^4 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{H}$
 c, $R^1 = R^3 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = \text{OCH}_3$
 6d, $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$



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

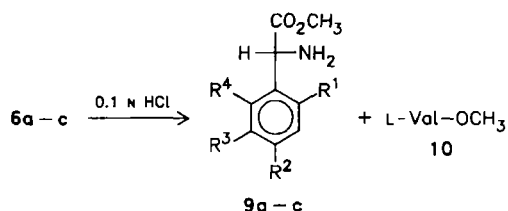
Tabelle 1. FC-Addukte 6a–d, 7.

	6a	6b	6c	6d	7
Ausbeute [%]	65	67	62 (11.5:1) [a]	71	
(2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>):(2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>) [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 (2*R*,5*S*)-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 Diastereomergemisch.

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 $^5J_{\text{H-5/H-2}}$ -Werte von ca. 4 Hz, b) durch die Röntgen-Strukturanalyse eines FC-Addukts (6c mit $\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7$ 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, $R^1 = R^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$, $R^2 = R^4 = \text{H}$

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

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

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).

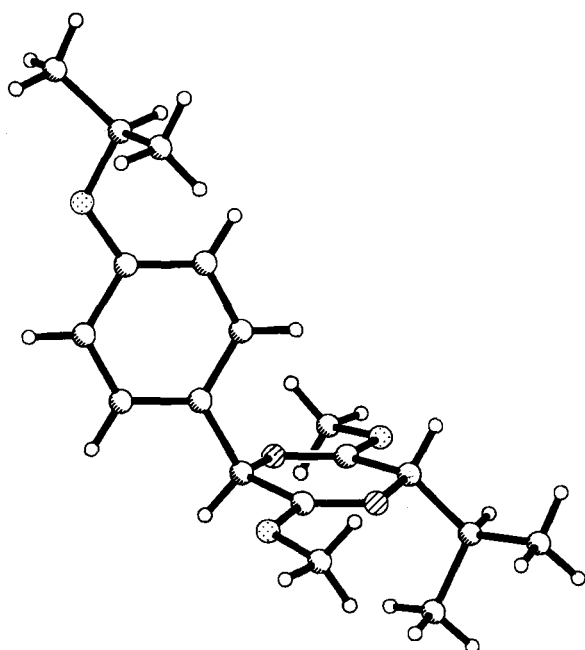


Abb. 1. Struktur eines FC-Addukts (**6c** mit $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$ statt OCH_3) im Kristall; $\odot = \text{O}$, $\odot = \text{N}$. Bemerkenswert ist die Orthogonalität von Arylring und Heterocyclus [1].

Arbeitsvorschriften

Korrekte Elementaranalysen aller Verbindungen. $[\alpha]_D^{20}$ -Werte mit $c = 1.3 \text{ g}/100 \text{ mL}$ Ethanol ermittelt; 100 MHz- ^1H -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%), $K_p = 150^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Beim Stehen mit wenig Cyclohexan kristallisierte (2*R*,5*S*)-**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%), Diastereomerenmischung. Kristallisation aus Cyclohexan/Dichlormethan bei 4°C ergab (2*R*,5*S*)-**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 (2*R*,5*S*)-**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. ^1H -NMR: $\delta = 1.34$ (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 6 H; OCH_2CH_3), 1.97 (s, 2 H; NH_2), 3.68 (s, 3 H; CO_2CH_3), 3.96 (q, $J = 7 \text{ Hz}$, 4 H; OCH_2CH_3), 4.64 (s, 1 H; $\text{CH}-\text{CO}-$), 6.65-6.90 (3 H; Aryl-H).

9b: Analog **9a** aus 0.35 g (1.0 mmol) (2*R*,5*S*)-**6b**: 0.135 g (60%) **9b**, $ee > 95\%$ [15], $[\alpha]_D^{20} = -77.6^\circ$, $\text{Fp} = 75-77^\circ\text{C}$. ^1H -NMR: $\delta = 1.93$ (br. s, 2 H; NH_2), 3.66 (s, 3 H; CO_2CH_3), 3.80 (s, 6 H; *o*- OCH_3), 3.81 (s, 3 H; *p*- OCH_3), 4.93 (s, 1 H; $\text{CH}-\text{CO}-$), 6.13 (2 H; Aryl-H).

9c: Analog **9a** aus 0.43 g (1.5 mmol) (2*R*,5*S*)-**6c** ($de \approx 89\%$, durch GC [8] von **6d** getrennt), 2 h Hydrolyse; 0.20 g (69%) **9c**, $ee \approx 84\%$ [15], $[\alpha]_D^{20} = -117.3^\circ$, $\text{Fp} = 64-65^\circ\text{C}$. ^1H -NMR: $\delta = 1.90$ (s, 2 H; NH_2), 3.66 (s, 3 H; *p*- OCH_3), 3.77 (s, 3 H; CO_2CH_3), 4.52 (s, 1 H; $\text{CH}-\text{CO}-$), 6.81-7.22 (4 H; Aryl-H).

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

- 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. 101 ff.
- 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'Donnell, R. L. Polt, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 695; Y. Ozaki, T. Iwasaki, H. Harikawa, 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.
- Beispielsweise D-Phenylglycin oder D-*p*-Hydroxyphenylglycin als Seitenketten in den semisynthetischen Penicillinen Ampicillin bzw. Amoxycillin.
- a) K. Weinges, H. Brachmann, P. Stahnecker, H. Rodewald, M. Nixdorf, H. Ingartinger, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 566; b) K. Weinges, G. Brune, H. Droste, *ibid.* 1980, 212; c) S. Yamada, S. Hashimoto, *Chem. Lett.* 1976, 921.
- U. Schöllkopf, H.-J. Neubauer, M. Hauptreiß, *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 mal mit ca. 40 mL Petrolether, filtrierte LiCl ab, entfernte den Petrolether im Vakuum und nahm **2** (5.0 mmol) in 10 mL Dichlormethan auf.
- 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.
- Nicht-aktivierte Arene reagierten nicht.
- Präparative GC: Varian-220, 2.2 m Glassäule, OV-220 auf Chromosorb-W (AW-DMCS, 60/80 mesh), $p = 14-17 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T = 160^\circ\text{C}$, H_2 als Trägergas. Relative Retentionszeiten: **6c**: *cis*-**6c**: **6d** = 1:1.64:1.74.
- Varian-3700, Durabond-1; 30 m, H_2 als Trägergas.
- Raumgruppe $P2_1$, $a = 1376.7(1)$, $b = 1026.4(1)$, $c = 1435.6(1) \text{ pm}$, $\beta = 114.66(1)^\circ$, $V = 1.844 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.07 \text{ nm}^{-1} (\text{MoK}\alpha)$; Kristalldimensionen: $0.7 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}^3$; 3961 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 3448 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|I| > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektrodenbestimmung 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.
- 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.

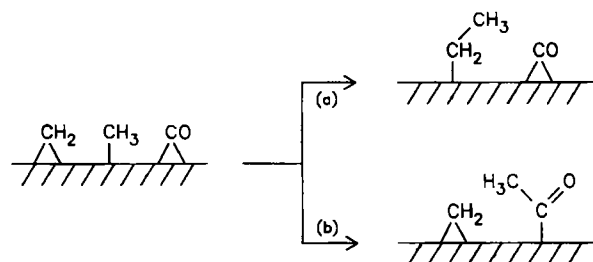
- [12] R. F. Eizemberger, A. S. Ammons, *Org. Prep. Proced. Int.* 8 (1976) 149.
 [13] Mit Chloroform statt Dichlormethan trennen sich die Phasen beim Extrahieren besser.
 [14] Bei Bedarf kann 8a durch Niederdruck-Chromatographie abgetrennt werden (Silicagel, Ether/Petrolether = 1/3), doch kann hierbei 6c/d geringfügig epimerisieren.
 [15] Mit 40 mol-% Eu(tfc)₃ am ¹H-NMR-Signal der Ester-OCH₃-Gruppe ermittelt (CDCl₃): >95% wurde angenommen, wenn sich die Signale verschieben, aber keine Aufspaltung erkennbar ist.

Hydridabspaltung aus [C₆H₆Os(CO)(CH₃)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 CH₃- mit einer CO- oder mit einer daraus durch Hydrierung entstandenen CH₂-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. welcher der beiden bindungstheoretisch vergleichbaren Liganden CH₂ und CO bei der Anbindung der CH₃-Gruppe gewinnt.



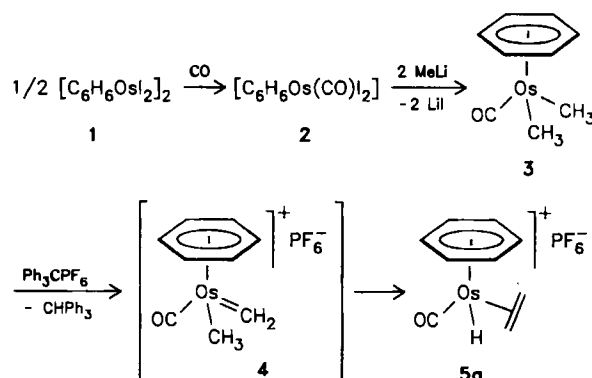
Schema 1.

Wir haben zur Beantwortung dieser Frage die Verbindung 3 aus 1 hergestellt und mit Ph₃CPF₆ umgesetzt. Dabei entsteht neben CHPh₃ (Nachweis durch ¹H-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 CH₃-Gruppe von 3 ein Hydrid-Ion eliminiert. Aus der Zwischenstufe 4 bildet sich durch CH₃-Wanderung (wahrscheinlich nicht durch CH₂-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 [(C₅H₅)₂WH(C₂H₄)]⁺ aus [(C₅H₅)₂W(CH₃)₂] und Ph₃CPF₆ nachgewiesen ist^[5]), spricht nichts.

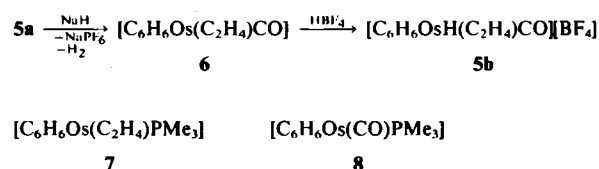
[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. K. Roder
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

Die Eigenschaften (Farbe, Stabilität, Leitfähigkeit) und spektroskopischen Daten von 5a^[6] sind denen des früher auf völlig anderem Wege hergestellten Komplexes [C₆H₆OsH(C₂H₄)PMe₃][PF₆] ähnlich^[7]. Wie bei diesem ist NMR-spektroskopisch kein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Alkyl-Isomer nachweisbar.



Deprotonierung des Kations von 5a mit NaH in Tetrahydrofuran (THF) ergibt 6, den ersten Halbsandwich-Komplex des Typs [C₆H₆OsLL] 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 [C₆H₆OsL₂] (L = PPh₃, P(OMe)₃)^[8] eine Metall-Base, wobei die Stärke der Metall-Basizität etwa derjenigen von [C₆H₆Ru(C₂H₄)PMe₃] und [C₆Me₆Ru(CO)PMe₃] entspricht^[9].



Perutz und Haddleton et al.^[10] haben kürzlich ausgehend von den Bis(ethen)-Komplexen [C₅H₅M(C₂H₄)₂] (M = Rh, Ir) in Tieftemperatur-Matrices die zu 6 strukturanalogen Verbindungen [C₅H₅M(C₂H₄)CO] erzeugt und zur C–H-Aktivierung (selbst von Methan) verwendet. Da [C₆H₆Os(C₂H₄)₂] bisher unbekannt ist, läßt sich 6 auf gleiche Weise nicht herstellen. Auch auf dem für 7, 8 und [C₆H₆OsL₂] üblichen Wege^[7,8], d. h. durch Reduktion des entsprechenden Halogenoosmium(II)-Kations mit NaC₁₀H₈, 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 CH₃-Gruppe leichter mit einer CH₂- 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].