

- [14] P. Borrell, A. Cervenka, J. W. Turner, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2293–2298.
 [15] J. W. Raymond, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 430–448.
 [16] B. A. Lombos, P. Sauvageau, C. Sandorfy, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 382–384.
 [17] S. T. Collins, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4258–4264.
 [18] J. Lundell, M. Krajewska, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6643–6650.
 [19] M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 934–935.
 [20] A. Grabowska, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 307–313.
 [21] S. L. Laursen, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2328–2333.
 [22] Z. R. Grabowski, A. Bylina, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 1131–1136.
 [23] A. Richartz, R. J. Buenker, S. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1978**, *31*, 187–196.

Metathese von Alkanen: Belege für eine entartete Ethanmetathese an einem Silicat-gestützten Tantalhydrid, das durch Oberflächen-Organometallchemie hergestellt wurde**

Olivier Maury, Laurent Lefort, Véronique Vidal, Jean Thivolle-Cazat* und Jean-Marie Basset*

Wir berichten hier über Belege für einen katalytischen Prozeß, bei dem Ethanmoleküle unter milden Bedingungen an dem Silicat-gestützten Tantal(III)-hydrid-Katalysator ($(\text{SiO})_2\text{Ta}-\text{H}$ ($[\text{Ta}]_s-\text{H}$ **1**)^[1] Methylgruppen austauschen. Vor kurzem konnten wir zeigen, daß der Oberflächenkomplex **1** die Metathese linearer und verzweigter Alkane katalysiert und ein vorhandenes Alkan wirkungsvoll in eine Mischung von Alkanen mit höheren und niedrigeren relativen Molekülmassen umwandelt. Ethan wird beispielsweise in Methan, Propan und (in geringerem Maß) schwerere Alkane umgewandelt [Gl. (1)].^[2]



Bei dieser unerwarteten katalytischen Reaktion werden Alkan-C-C-Bindungen sowohl gespalten als auch gebildet,^[3] was simultan oder schrittweise am Metallzentrum ablaufen kann. Die Metathesereaktion von Alkenen wurde in den späten sechziger Jahren entdeckt und stand seither im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen.^[4] Insbesondere wurde gezeigt, daß zusammen mit dem produktiven Prozeß ein entarteter Prozeß auftritt, bei dem die Reagensmolekülbestandteile nur „durchmischt“ werden. Als Beleg dafür gilt die

Beobachtung, daß mit einer Mischung von tetra- und nicht deuteriertem Ethylen an mehreren Katalysatoren zweifach deuteriertes Ethylen erhalten wird. Wir konnten nun nachweisen, daß bei der Alkanmetathese ein ähnlicher Prozeß auftritt, indem wir ^{13}C -markiertes Ethan ($^{13}\text{CH}_3-\text{CH}_3$) einsetzten.

Die Metathese von ^{13}C -markiertem Ethan in Gegenwart von **1** wurde bei 150 °C in einem Chargenreaktor durchgeführt; die Gasphase wurde chromatographisch analysiert und die Ethan-Isotopenverteilung durch GC/MS-Kopplung bestimmt. Nach 1 h ließen sich die erwarteten Metatheseprodukte Methan, Propan, Isobutan, Butan sowie Spuren von Pentan und Isopentan nachweisen. Nach 100 h waren die Ethanmoleküle zu 11 % in die Metatheseprodukte umgewandelt, was ungefähr 13 Cyclen entspricht (Abbildung 1a). Unter diesen Bedingungen waren Aktivität und Selektivität der Reaktion unabhängig davon, ob markiertes oder unmarkiertes Ethan eingesetzt wurde (siehe *Experimentelles*).

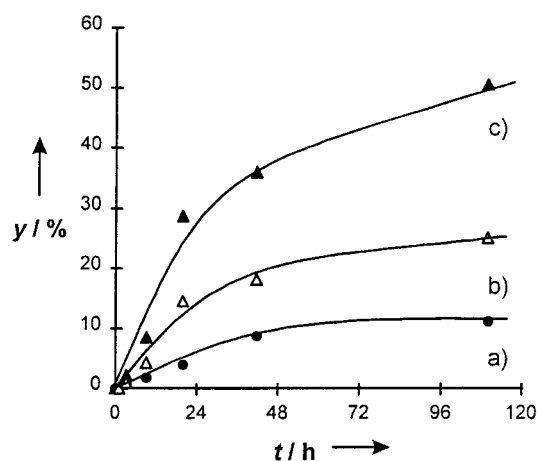


Abbildung 1. Menge y an einfach markiertem Ethan, das a) in andere Alkane (Methan, Propan, Butane), b) in unmarkiertes und zweifach markiertes Ethan (nachweisbare entartete Metathese) und c) in unmarkiertes, ein- und zweifach markiertes Ethan (berechnete entartete Metathese) umgewandelt wurde, als Funktion der Zeit.

Die Analyse der Gasphase ergab, daß neben der Bildung höherer Alkane ein weiterer Prozeß auftritt: einfach markiertes Ethan wird zu nahezu gleichen Teilen in seine unmarkierten und zweifach markierten Isotopomere umgewandelt (Abbildung 2). Die Anfangsgeschwindigkeit dieses Prozesses (Abbildung 1 b) ist ungefähr 2.5mal so hoch wie die der normalen Metathesereaktion (Abbildung 1a). Dieses Verhältnis änderte sich während der Reaktion nicht; nach 100 h waren deshalb 25 % der Ausgangsverbindung in eine 1:1-Mischung aus Ethan und zweifach markiertem Ethan umgewandelt worden und nur ca. 11 % in andere Alkane.

Die Alkanmetathese an **1** ist der Olefinmetathese in einigen Punkten ähnlich. Tatsächlich sind an der zweiten Reaktion meist zwei Prozesse beteiligt: einer, der das Substrat in seine niederen und höheren Homologe umwandelt, und einer, der nur die Reagensmolekülbestandteile durchmischt. Analog dazu bezeichnen wir die Umwandlung von Ethan in andere Alkane als *produktive* und die Umwandlung von einfach markiertem Ethan in seine Isotopomere als *entartete*

[*] Dr. J. Thivolle-Cazat, Dr. J.-M. Basset, Dr. O. Maury, Dr. L. Lefort, Dr. V. Vidal
 Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface
 UMR 9986 CNRS-CPE Lyon
 43, boulevard du 11 Novembre 1918
 F-69616 Villeurbanne Cedex (Frankreich)
 Fax: (+33) 4724317-93/-95
 E-mail: basset@mulliken.cpe.fr

[**] Wir danken Dr. B. Maunders, Dr. C. Copéret, Dr. F. Lefèbre und Dr. G. P. Nicolai für fruchtbare Diskussionen.

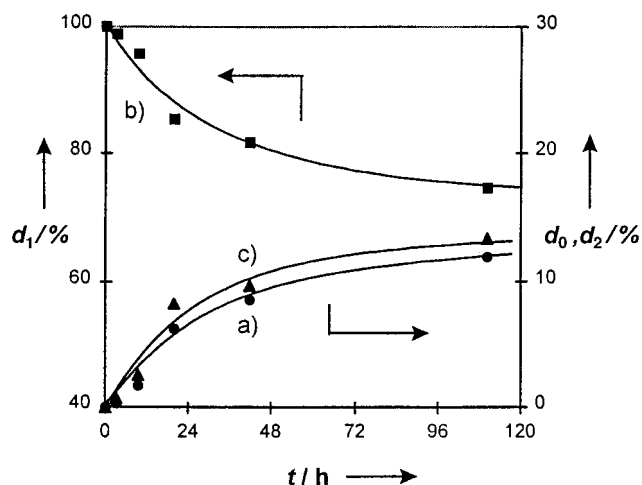
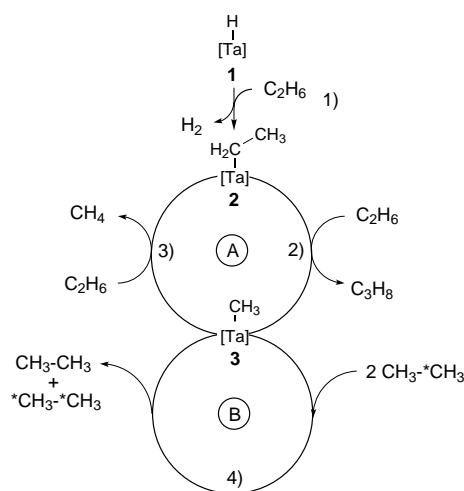


Abbildung 2. Entartete Metathese von Ethan, untersucht mit Hilfe von $^{13}\text{CH}_3\text{-CH}_3$. Anteil von a) unmarkiertem (d_0), b) einfach markiertem (d_1) und c) zweifach markiertem Ethan (d_2) an der Isotopomerenverteilung als Funktion der Zeit.

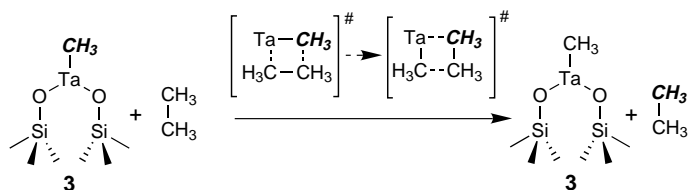
Metathese. Im Gegensatz zur Ethylenmetathese, die ausschließlich ein entarteter Prozeß ist, finden bei der Ethanmetathese sowohl produktive als auch entartete Prozesse statt.

Die produktive wie die entartete Metathese erfordern die Spaltung der C-C-Bindung im einfach markierten Ethan und die Bildung einer neuen C-C-Bindung. In dem für die produktive Metathese vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 1 A) wurden zwei Intermediate postuliert: $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta-Et } 2$ und $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta-Me } 3$.^[2] Der Oberflächen-



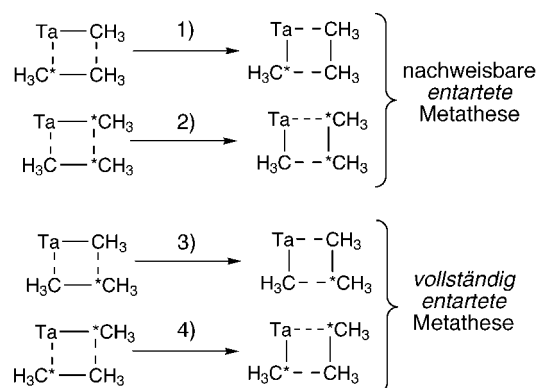
Schema 1. Katalysezyklus der Ethanmetathese. A) Produktive Metathese, B) entartete Metathese.

komplex **2** reagiert mit Ethan über eine C-C-Bindungsaktivierung (2) zu C_3H_8 und dem Komplex **3**, der wiederum Bestandteil eines C-H-Bindungsaktivierungsvorgangs (3) ist, bei dem **2** wiederhergestellt wird. Dieses einfache Katalyseschema kann so erweitert werden, daß sich auch die entartete Metathese von Ethan erklären läßt. Da die Oberflächenkomplexe **2** und **3** sehr ähnlich sind, sollte **3** in der Lage sein, die C-C-Bindung von Ethan zu aktivieren, was zum Austausch einer Methylgruppe mit einem eintretenden Ethanmolekül führen würde (Schema 2).



Schema 2. σ -Bindungsmetathese: Aktivierung der C-C-Bindung von Ethan durch den Oberflächenkomplex **3**.

Da die Methylgruppe von **3** markiert oder nicht markiert sein kann^[5] und einfach markiertes Ethan ein unsymmetrisches Molekül ist, sind vier Reaktionswege vorstellbar (Schema 3), von denen allerdings nur zwei nachweisbar sind: die Bildung von unmarkierten und von zweifach markierten



Schema 3. Entartete (1, 2) und vollständig entartete (3, 4) Ethanmetathese.

Ethanmolekülen (nachweisbare entartete Metathese, Reaktionen 1 und 2); dennoch sollte auch die – nicht nachweisbare – Erzeugung von einfach markiertem Ethan aus einfach markiertem Ethan ablaufen (vollständig entartete Metathese, Reaktionen 3 und 4). Nach den experimentellen Befunden werden unmarkiertes und zweifach markiertes Ethan zu gleichen Teilen gebildet (siehe Abbildung 2). Bei diesen Prozessen treten keine meßbaren Isotopeneffekte auf, so daß alle vier Reaktionswege gleich wahrscheinlich sind. Folglich sollte die Geschwindigkeit der vollständig entarteten Metathese der Geschwindigkeit der meßbaren entarteten Metathese gleich sein, die wiederum gleich der Summe der Geschwindigkeiten der Bildung von unmarkiertem und zweifach markiertem Ethan ist. Nach 100 h liegen Ethan und zweifach markiertes Ethan in gleichen Mengen vor, die jeweils 12.5% der Anfangsmenge an einfach markiertem Ethan entsprechen. Das bedeutet, daß ungefähr 50% der Ausgangsverbindung einer entarteten Metathesereaktion unterlagen (Abbildung 1 c), während die produktive Metathese nur zu ungefähr 11% stattfand. Unter diesen experimentellen Bedingungen ist die entartete Metathese also etwa fünfmal schneller^[6] als die produktive Metathese, was dazu paßt, daß $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta-Me } 3$ sterisch weniger gehindert ist als $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta-Et } 2$.

Wir haben somit einen neuen katalytischen Prozeß entdeckt, der als entartete Metathese bezeichnet werden kann

und der zur isotopomeren Umverteilung von markiertem Ethan führt [Gl. (2)]. Dieser Prozeß verläuft ungefähr fünfmal schneller als die produktive Metathese. Diese Ergebnisse



erlauben es uns, den für die Alkanmetathese vorgeschlagenen Katalysezyklus zu vervollständigen (Schema 1Ⓑ), und sie zeigen erneut die hohe Aktivität unseres Tantalkatalysators^[7] bei der Spaltung und Bildung von Alkan-C-C-Bindungen.

Experimentelles

Die Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel unter Inertgas oder im Vakuum durchgeführt. Die Produktzusammensetzung und die Isotopomerenverteilung wurden wiederholt bestimmt. Dazu wurde das Reaktionsgefäß jeweils auf Raumtemperatur abgekühlt, und man ließ einen definierten Anteil des Gasgemischs in ein kleines Volumen expandieren. Dort wurde es mit Wasserstoff auf Atmosphärendruck gebracht und anschließend gaschromatographisch (Gerätetyp HP 5890, Säulenfüllung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ auf einer Quarzgutsäule ($50\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$)) sowie mittels GC/MS-Kopplung (Gerätetyp HPG 1800A) analysiert. Die Elementaranalysen wurden vom zentralen Analysendienst des CNRS in Solaize durchgeführt. Ethan (Air liquide) und einfach markiertes Ethan (Cambridge Isotope Laboratories) wurden unmittelbar vor der Reaktion über ein frisch regeneriertes Molekularsieb (3 \AA) und mittels Sauerstoff-Fallen getrocknet. Das Silicat (Degussa, $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) wurde im Vakuum bei 500°C 15 h entwässert.

Eine IR-Meßzelle, in der das Silicat-geträgerte Tantalhydrid zuvor synthetisiert worden war^[11] (60 mg, 6.77 Gew.-% Ta), wurde mit 100 % einfach markiertem Ethan beschickt ($p = 16\text{ kPa}$, Verhältnis Substrat:Katalysator ca. 120:1). Die Reaktion wurde bei 150°C durchgeführt. Nach 100 h war das Ethan zu ungefähr 11 % umgewandelt (berechnet aus dem Ethanverbrauch); die Selektivität für die einzelnen Produkte war: Methan 70, Propan 27, Isobutan 1.6, Butan 1.2, Pentane 0.2 %.

Ermittlung der Isotopomerenverteilung von Ethan: Das Massenspektrum einer Mischung unterschiedlich markierter Ethanmoleküle wurde hinsichtlich der Verteilung der Peaks zwischen m/z 24 und 33 ausgewertet. Im Spektrum von unmarkiertem Ethan treten Peaks zwischen m/z 24 und 31 auf. Mit der Annahme, daß die Peakverteilung für die markierten Moleküle die gleiche ist, nur pro ^{13}C -Atom um eine Masseneinheit zu höheren Werten verschoben, wurde ein theoretisches Spektrum berechnet, wobei als Parameter die relativen Mengen an unmarkiertem, einfach und zweifach markiertem Ethan auftraten; die Summen der Quadrate der Differenzen zwischen einander entsprechenden Peaks des theoretischen und des experimentellen Spektrums wurden mit dem Computerprogramm Excel solver minimiert.

Eingegangen am 18. Dezember 1998 [Z 12799]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1952–1955

Stichwörter: Alkane • C-C-Aktivierung • Metathesen • Oberflächenchemie • Tantal

- [1] V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, J. Corker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4595.
- [2] V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Science* **1997**, 276, 99; CNRS, FR 9609033 [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 129483a].
- [3] Zur C-C-Aktivierung durch oxidative Addition bei spannungsfreien C-C-Bindungen: a) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, 364, 699; b) B. Rybtchinsky, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12406; c) M. E. Van Der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 917, zit. Lit.; bei gespannten C-C-Bindungen: d) B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2843; e) R. P. Hughes, H. A. Trujillo, A. L. Reingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1583; f) R. C. Hermond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Reingold, *Organo-*

metallics **1988**, 7, 2239; g) R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7346; h) K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 461; bei C-C-Bindungen mit aktivierenden Substituenten: i) M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, *Nature* **1994**, 370, 540; j) J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2717; k) J. W. Suggs, C. H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3054, J. W. Suggs, C. H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4679; bei präaromatischen Systemen: l) R. H. Crabtree, R. P. Dion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1260; m) R. H. Crabtree, R. P. Dion, D. J. Gibboni, D. V. McGrath, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7222; bei anderen Systemen: n) H. Suzuki, Y. Takaya, T. Takemori, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10779; o) J. C. Nicholls, J. L. Spencer, *Organometallics* **1994**, 13, 1781.

- [4] Siehe z.B.: K. J. Ivin, J. C. Mol in *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1997**, S. 92–114.
- [5] Die Methylgruppe in **3** muß aus einer Reaktion von einfach markiertem Ethan mit **2** stammen. Da kein Isotopeneffekt nachweisbar war, ist es gleich wahrscheinlich, daß diese Gruppe in **3** markiert oder nicht markiert ist.
- [6] In einem Chargenreaktor können auch Folgereaktionen von unmarkiertem und zweifach markiertem Ethan mit **3** auftreten; die statistische 1:2:1-Verteilung der unmarkierten, einfach und zweifach markierten Moleküle wird durch einen solchen Prozeß nicht beeinflusst. Infolgedessen ist der berechnete Wert des Verhältnisses der Geschwindigkeiten von entarteter und produktiver Metathese sicherlich zu niedrig.
- [7] a) S. L. Scott, J.-M. Basset, G. P. Niccolai, C. C. Santini, J.-P. Candy, C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, *New J. Chem.* **1994**, 18, 115; b) „Catalytic Activation and Functionalisation of Light Alkanes: Advances and Challenges“: G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1998**, 44; c) F. Lefèbvre, J. Thivolle-Cazat, V. Dufaud, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *Appl. Catal.*, im Druck.

Eine metallvermittelte, vollständig diastereofaciale Addition von Trialkylstannylmetallreagentien an α,β -ungesättigte γ -Alkoxyester**

Alain Krief,* Laurent Provins und Willy Dumont

Professor L. Ghosez zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einigen Jahren beschrieben wir eine effiziente „Drei-Komponenten“-Synthese für *trans*-Methylchrysanthem **1**, die ausgehend von Aceton **4** den Aufbau des Cyclopropanrings durch Insertion der Isopropylideneinheit zuläßt (Schema 1).^[1] Wir wollten diese Strategie auf die Synthese des optisch aktiven (1*R*)-*trans*-Enantiomers ausdehnen. Dieses ist Bestandteil von Pyrethrin I, einem Naturstoff aus *Chrysanthemum cinerariaefolium*, der ein wertvolles Insektizid ist.^[2] Als Ausgangsverbindung wählten wir den α,β -ungesättigten Ester **9a**, der von D-Glycerinaldehyd abgeleitet ist. Die Synthesestrategie (Schema 2a) war völlig verschieden von

[*] Prof. A. Krief, Dr. L. Provins, Dr. W. Dumont
Facultés Notre Dame de la Paix
Rue de Bruxelles 61
B-5000 Namur (Belgien)
Fax: (+32)81-724536
E-mail: alain.krief@fundp.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds pour la Formation à la Recherche dans l'Industrie et dans l'Agriculture (F.R.I.A.) gefördert (Stipendium für L.P.).