

kann durch einfache Umkristallisation des Hydrochlorids aus Methanol/Ether abgetrennt werden.

Transketolasen, die bisher nur wenig präparative Anwendung gefunden haben<sup>[8]</sup>, sind, wie das Beispiel zeigt, nicht nur zur stereoselektiven Synthese von Zuckern geeignet, sondern können auch zur Trennung racemischer Aldehyde, z. B. (RS)-2, dienen. Die Konfiguration des neben 7 isolierten Aldehyds (S)-2 wurde durch Reduktion zum (S)-3-Azido-1,2-propandiol 11 ( $[\alpha]_D^{20} = -15^\circ$ ) bewiesen. 11 ( $[\alpha]_D^{20} = -15.8^\circ$ ) wurde auf unabhängigem Wege aus dem käuflichen (R)-Isopropyliden-glyceroltosylat 12 hergestellt.

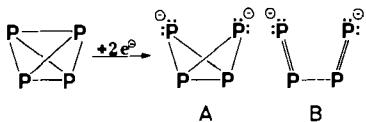
Eingegangen am 21. Januar,  
veränderte Fassung am 25. Februar 1988 [Z 2583]

- [1] a) Übersicht: E. Truscheit, W. Frommer, B. Junge, L. Müller, D. D. Schmidt, W. Wingender, *Angew. Chem.* 93 (1981) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 744; b) L. E. Fellows, *Chem. Br.* 23 (1987) 842.
- [2] S. V. Evans, L. E. Fellows, T. K. M. Shing, G. W. J. Fleet, *Phytochemistry* 24 (1985) 1953.
- [3] a) J. Furukawa, S. Okuda, K. Saito, S. I. Hatanaka, *Phytochemistry* 24 (1985) 593; b) R. J. Nash, E. A. Bell, J. M. Williams, *ibid.* 24 (1985) 1620.
- [4] a) H. Paulsen, I. Sangster, K. Heyns, *Chem. Ber.* 100 (1967) 802; b) H. Paulsen, K. Todt, *Adv. Carbohydr. Chem.* 23 (1968) 115; c) G. Kinast, M. Schedel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 805; d) A. Vasella, R. Voeffray, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1134; e) G. Legler, E. Jülich, *Carbohydr. Res.* 128 (1984) 61; f) R. C. Bernotas, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1123; g) G. W. J. Fleet, L. E. Fellows, D. W. Smith, *Tetrahedron* 43 (1987) 979; h) S. Inouye, T. Tsuruoka, T. Ito, T. Nitta, *ibid.* 23 (1968) 2125.
- [5] H. Iida, N. Yamazaki, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 3337.
- [6] G. W. J. Fleet, S. J. Nicholas, P. W. Smith, S. V. Evans, L. E. Fellows, R. J. Nash, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3127.
- [7] F. Effenberger, A. Straub, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1641, zit. Lit.
- [8] a) A. Mocali, D. Aldinucci, F. Paoletti, *Carbohydr. Res.* 143 (1985) 288; b) M. Kapuscinski, F. P. Franke, I. Flanigan, J. K. MacLeod, J. F. Williams, *ibid.* 140 (1985) 69; c) J. Bolte, C. Demuyck, H. Samaki, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5525.

## $P_4^{2-}$ -Isomere als Komplexliganden\*\*

Von Otto J. Scherer\*, Magdalena Swarowsky,  
Herbert Swarowsky und Gotthelf Wolmershäuser  
Professor Adolf Steinhofer zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Zweielektronen-Reduktion sollte weißen Phosphor ( $P_4$ ) unter Öffnung einer Tetraederkante in das „butterflyartig“ gebaute Polyphosphid-Ion  $P_4^{2-}$  A<sup>[1]</sup> (Dianion des Tetraphosphabicyclobutans) überführen, das seinerseits durch Öffnen von zwei weiteren Kanten zum Dianion B des Tetraphosphabutadiens<sup>[2]</sup> isomerisieren könnte. Wir berichten hier, daß sich beide Dianionen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisieren lassen.

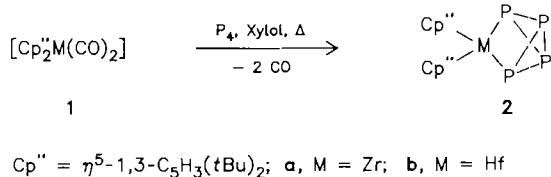


[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Swarowsky, Dipl.-Chem. H. Swarowsky, Dr. G. Wolmershäuser [<sup>1</sup>]  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[†] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für H. S.) gefördert.

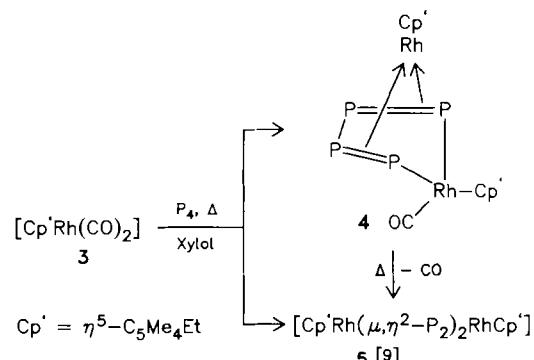
Die oxidative Addition von weißem Phosphor an Fragmente der Komplexe 1 ergibt quantitativ die „metallierten“ Tetraphosphabicyclobutan-Derivate 2, Komplexe mit einer neuen Koordinationsvariante<sup>[3]</sup> des  $P_4$ -Moleküls. Bei dieser Redoxreaktion werden formal  $P_4^0$ -Moleküle zu Pollyphosphid-Ionen  $P_4^{2-}$  A reduziert und  $M^{2+}$ - zu  $M^{4+}$ -Zentren (M = Zr, Hf) oxidiert.



$Cp'' = \eta^5-1,3-C_5H_3(tBu)_2$ ; a, M = Zr; b, M = Hf

Die an Luft handhabbaren Komplexe 2 sind in Benzol, Toluol und Dichlormethan sehr gut und in Pentan gut löslich. Im Gegensatz zu 2a, b ist das  $Cp^*$ -Analogon  $[Cp^*Zr(P_4)]$  2c,  $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ , nur in Lösung beständig (<sup>31</sup>P-NMR<sup>[4]</sup>). Beim Versuch, 2c zu isolieren, tritt teilweise reduktive Eliminierung zu weißem Phosphor und „ $Cp^*Zr^{4+}$ <sup>[5]</sup> ein ( $t_{1/2}$  bei 140°C in Xylo: ca. 70 min). Die <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektren von 2 enthalten jeweils zwei Triplets ( $A_2X_2$ -Spinsystem<sup>[4]</sup>). Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[11b]</sup> der isostrukturellen  $P_4$ -Komplexe 2a, b (Fehlordnungsprobleme im Bereich der  $Cp''$ -Liganden erlauben keine ausreichende Strukturverfeinerung) beweisen das Vorliegen eines  $P_4$ -Butterflygerüstes mit  $Cp''M$ -Brücke. Die Abstände und Winkel des  $P_4$ -Teils sind mit denen der Tetraphosphabicyclobutan-Derivate  $P_2(PR)_2$  ( $R = N(SiMe_3)_2$ <sup>[6a]</sup>, 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>[6b]</sup>), vergleichbar. Die M-P-Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich<sup>[7]</sup>.

Geht man von den „frühen“ (Zr, Hf) zum „späten“ Übergangsmetall Rhodium über, dann kann  $P_4$  in ein Metallatetraphosphacyclopentadien<sup>[8]</sup> eingebaut werden, das seinerseits als  $\eta^4$ -Ligand im Sandwichkomplex 4 fungiert.



4 bildet rote Kristalle, die kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können und in Pentan und Toluol sehr gut löslich sind. Sein <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektrum weist ein komplexes Signalmuster<sup>[10]</sup> auf. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[11a]</sup> zeigt, daß bei 4 das planare  $P_4$ -Fragment und der ebene Fünfring am Rh1-Atom nahezu parallel (Abweichung 3.5°) und eclipsisch zueinander angeordnet sind (Abbildung 1). Die fast gleichen P-P-Abstände (Mittelwert 2.154 Å) sind etwas kürzer als beim Co-Komplex  $[Co(Ph_2PCH_2PPh_2-P_4-PPh_2CH_2PPh_2)]BF_4$ <sup>[12a]</sup> mit zickzackförmig angeordnetem  $\eta^4$ -Phosphabutadien-Ligandmittteil; sie sind aber deutlich länger als der kurze P-P-Abstand (2.052(2) Å) im  $P_4$ -Rechteck des Sandwichkomplexes 5<sup>[9]</sup>. Die fast gleich langen Rh1-P-Bindungen (Mittelwert 2.385 Å) sind geringfügig länger als die Rh2-P-Bindungen (beide 2.347(2) Å). Die Atome Rh1, P1, Rh2, P4 bilden ei-

nen nahezu idealen Rhombus (Winkelsumme des Vierringes = 359.4°). Das Rh2-Atom ist um 55.7° aus der Ebene eines planaren Fünfringes abgeknickt. In bezug auf Formalladungen wäre anstelle von  $P_4^{2+}$  und  $d^8, d^6\text{-Rh}$  auch die Alternative  $P_4^{2+}$  und  $d^6, d^6\text{-Rh}$  diskutierbar. **4** könnte sich auch aus  $[(\eta^4\text{-P}_4)\text{RhCp}^*]$ , einem Sandwichkomplex mit dem Phosphor-Analogon des Cyclobutadiens als Ligand, durch oxidative Addition (Öffnung einer P-P-Kante) gebildet haben.

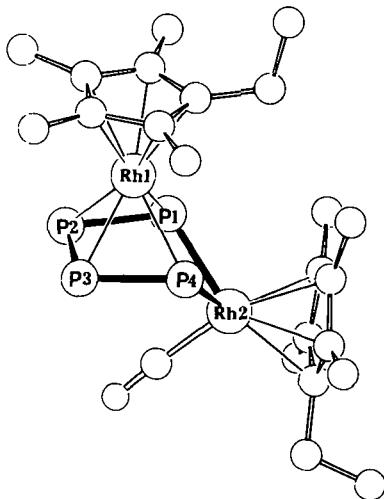


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Rh1-P1 2.381(2), Rh1-P2 2.392(2), Rh1-P3 2.387(2), Rh1-P4 2.381(2), Rh2-P1 2.347(2), Rh2-P4 2.347(2), Rh1-C 2.204(8) 2.263(7), Rh2-C 2.215(11)-2.278(10), Rh2-C(CO) 1.881(1), P1-P2 2.160(3), P2-P3 2.150(3), P3-P4 2.153(3), P1...P4 2.697(3), Rh1-Cp'(centr.) 1.873, Rh1-P4(centr.) 1.749, Rh2-Cp'(centr.) 1.915; P1-P2-P3 97.1(1), P2-P3-P4 97.4(1), P2-P1-Rh2 112.6(1), P3-P4-Rh2 112.7(1), P1-Rh2-P4 70.1(1), P1-Rh1-P4 69.0(1), Rh1-P1-Rh2 110.1(1), Rh1-P4-Rh2 110.2(1), Cp'(centr.)-Rh1-P4(centr.) 176.1.

### Arbeitsvorschriften

**2a [2b]:** Eine Lösung von 505 mg (1.01 mmol) **1a** [13] [520 mg (0.88 mmol) **1b** [14]] in 20 mL Xylo wird innerhalb von 10 min zu einer siedenden Lösung von 166 mg (1.34 mmol) [152 mg (1.23 mmol)]  $P_4$  in 25 mL Xylo getropft. Anschließend wird noch 5 min [25 min] unter Rückfluß gerührt und das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum abgezogen. Der überschüssige Phosphor wird bei 80°C/0.1 mbars entfernt. Ausbeute 574 mg **2a** (100%) [577 mg **2b** (100%)]. Beide Komplexe können aus Hexan umkristallisiert werden.

**4:** 1000 mg (3.24 mmol) **3** [13] und 663 mg (5.13 mmol)  $P_4$  werden in ca. 30 mL Xylo in einem Druckschlenkrohr bei einer Ölbadtemperatur von 20°C gerührt. IR-Kontrolle (alle 5 min) zeigt das Entstehen der neuen Bande von **4** bei 2000  $\text{cm}^{-1}$  (Maximum nach ca. 30 min). Die rote Reaktionslösung (enthält geringe Anteile an unlöslichem) wird im Ölumpenvakuum auf ca. 10 mL eingeengt, mit 3 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule 25 x 2.5 cm) eluiert man mit Pentan überschüssiges  $P_4$  und nicht umgesetztes **3** (100 mg, 10%) als gelblichen Vorlauf. Pentan/Toluol (1:1) eluiert **5** [9] (180 mg, 20%) als gelb-orange Fraktion; ein 1:2-Gemisch eluiert **4** als rote Fraktion (eine Zwischenfraktion enthält beide Produkte). Nach Entfernen des Lösungsmittels (Ölumpenvakuum) verbleiben 22 mg (2.3% bezogen auf umgesetztes **4**) reines **5**, das – aus Pentan umkristallisiert – rote, quaderförmige Kristalle ergibt.

Eingegangen am 27. Januar 1988 [Z 2590]

[1] Massenspektrometrischer Hinweis auf dessen Existenz: T. P. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1987) 197; vgl. dazu auch den Mechanismus des nucleophilen Abbaus von  $P_4$  [C. Brown, R. F. Hudson, G. A. Wartew, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 67; A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnerring, D. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 816] sowie das zum 22e-System des  $P_4^{2+}$  isoelektronische „Butterfly-Anion“  $\text{Si}_4^{2+}$  [H. G. von Schnerring, *ibid.* 93 (1981) 44 bzw. 20 (1981) 33, zit. L. i. t.].

[2] Zur Problematik Tetraphosphbutadien/Tetraphosphabicyclobutan vgl.: E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1256.

[3] Neueste Übersichten: O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351.

- [4]  $^1\text{P}[\text{H}]$  (80.82 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) [ $^1\text{H}$  (200 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.): **2a**:  $\delta$  = 166.1 (t,  $\text{P}_x$ ), -206.5 (t,  $\text{P}_A$ ),  $^1J(\text{PP})$  = 201.7 Hz [1.22 (s, 36 H), 5.27 (t, 2 H), 5.47 (d, 4 H),  $^4J(\text{HH})$  = 2.7 Hz]; **2b**:  $\delta$  = 117.5 (t,  $\text{P}_x$ ), -219.3 (t,  $\text{P}_A$ ),  $^1J(\text{PP})$  = 193.9 Hz [1.24 (s, 36 H), 4.27 (t, 2 H), 5.35 (d, 4 H),  $^4J(\text{HH})$  = 2.7 Hz]; **2c**:  $\delta$  = 93.3 (t,  $\text{P}_x$ ), -214.4 (t,  $\text{P}_A$ ),  $^1J(\text{PP})$  = 201.1 Hz [1.68 (s, 30 H)].

- [5] Zu dieser Problematik siehe: J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6229; H.-S. Tung, C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chim. Acta* 52 (1981) 197.

- [6] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; b) R. Riedel, H.-D. Hansen, E. Fluck, *ibid.* 97 (1985) 1056 bzw. 24 (1985) 1056. Vgl. dazu auch  $\text{P}_2(\text{PCP}^*)$ : P. Jutz, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C5,  $[\text{P}_2(\text{C}_7\text{Bu})_2\text{ZrCp}]$ ; P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764 sowie theoretische Untersuchungen über  $\text{P}_2(\text{PX})_2$ : W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2992.

- [7] Zr-P, z. B.: [12b], Hf-P, z. B. R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* 2 (1983) 1049; L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Au-gart, *ibid.* 6 (1987) 2484; E. Hey, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Chem. Ber.* 121 (1988) 561.

- [8] Zur Problematik Metallacyclopentadiene als Zwischenstufen in der Alkin-Cyclooligomerisierung siehe z. B.: J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, S. 509f. Für theoretische Untersuchungen siehe: D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 39.

- [9] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 405.

- [10]  $^1\text{P}[\text{H}]$ -NMR (80.82 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.): **4**: AA'MNXX'-Spinsystem ( $\text{AA}'$  =  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$ , MN = Rh1, Rh2, XX' =  $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_4$ ).  $\delta(\text{P}_{AA'})$  = 150.8,  $\delta(\text{P}_{XX'})$  = 201.5;  $J(\text{P}_1\text{P}_2)$  =  $J(\text{P}_3\text{P}_4)$  = ± 300 Hz,  $J(\text{P}_2\text{P}_3)$  = ± 240 Hz,  $J(\text{P}_1\text{P}_4)$  = ± 20 Hz,  $J(\text{Rh}_1\text{P}_2)$  =  $J(\text{Rh}_1\text{P}_3)$  = ± 21 Hz,  $J(\text{Rh}_1\text{P}_1)$  =  $J(\text{Rh}_1\text{P}_4)$  = ± 26 Hz,  $J(\text{Rh}_2\text{P}_1)$  =  $J(\text{Rh}_2\text{P}_4)$  = ± 39 Hz,  $J(\text{P}_1\text{P}_3)$  =  $J(\text{P}_2\text{P}_4)$  = ± 20 Hz,  $J(\text{Rh}_1\text{Rh}_2)$  = ± 50 Hz.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K, TMS int.):  $\delta$  = 1.64 (s, 6 H), 1.59 (s, 6 H) Rh1, 2.02 (s, 6 H), 1.99 (s, 6 H) Rh2, 2.49 (q, 4 H) Rh1 und Rh2, 0.86 (t, 0.94 t) Rh1 und Rh2 (versuchsweise Zuordnung),  $^1J(\text{HH})$  = 7.6 Hz. Wir danken Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter, Kaiserslautern, für die Simulation des  $^1\text{P}$ -NMR-Spektrums.

- [11] a) **4** kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 9.115(2),  $b$  = 17.828(3),  $c$  = 8.983(1) Å,  $\alpha$  = 97.89(1),  $\beta$  = 109.41(1),  $\gamma$  = 79.69(1)°,  $Z$  = 2, 3803 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $1.5^\circ < \theta < 25^\circ$ ), davon 3261 beobachtet mit  $F_{\text{o}}^2 \geq 2.0\sigma(F_{\text{o}}^2)$ . 302 Parameter,  $R$  = 0.046,  $R_s$  = 0.058. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden; b) **2a**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 14.287(2),  $b$  = 13.501(2),  $c$  = 16.725(3) Å,  $\beta$  = 114.914(8)°. **2b**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 14.272(3),  $b$  = 13.510(3),  $c$  = 16.741(3) Å,  $\beta$  = 114.83(2)°.

- [12] a) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1766; b) vgl. dazu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{P}(\text{PR}_3)_2\text{PP}(\text{PR}_3)_2\text{P}]$ ; E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 597.

- [13] M. Swarowsky, H. Swarowsky, O. J. Scherer, unveröffentlicht.

### Stereoselektiver Aufbau von *trans*-Decalinen über intramolekulare En-Reaktionen; Synthese des enantiomerenreinen Cadinan-Sesquiterpens Veticadolin\*\*

Von Lutz F. Tietze\*, Uwe Beifuß, Jochen Antel und George M. Sheldrick

Die Sesquiterpene der Cadinan- oder Cadalanreihe sind als pflanzliche Inhaltsstoffe weit verbreitet. Unter anderem findet man sie im Vetiveröl, das als Geruchsstoff eine

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dr. U. Beifuß  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen  
Dipl.-Chem. J. Antel, Prof. Dr. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. E. J. Brunke und Herrn Dr. K. G. Fahrbusch, Dragoco, Holzminden, für Citronellal und Vetiveröl sowie Herrn Dr. B. Maurer, Firmenich, Genf (Schweiz), für Vetiveröl.