

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

Transketolasen, die bisher nur wenig präparative Anwendung gefunden haben^[8], 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]

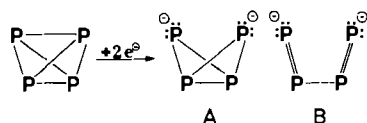
- [1] a) Übersicht: E. Truscheit, W. Frommer, B. Junge, L. Müller, D. D. Schmidt, W. Wängler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 744; b) L. E. Fellows, *Chem. Br.* 23 (1987) 842.
[2] S. V. Evans, L. E. Fellows, T. K. M. Shing, G. W. J. Fleet, *Phytochemistry* 24 (1985) 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. Voefray, *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. Nidda, *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. Flanagan, J. K. MacLeod, J. F. Williams, *ibid.* 140 (1985) 69; c) J. Bolte, C. Demuynck, H. Samaki, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5525.

P₄²⁻-Isomere als Komplexligenanden**

Von Otto J. Scherer*, Magdalena Swarowsky,
Herbert Swarowsky und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Adolf Steinhöfer zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Zweielektronen-Reduktion sollte weißen Phosphor (P₄) unter Öffnung einer Tetraederkante in das „butterfly-artig“ gebaute Polyphosphid-Ion P₄²⁻ **A**^[1] (Dianion des Tetraphosphabicyclobutans) überführen, das seinerseits durch Öffnen von zwei weiteren Kanten zum Dianion **B** des Tetraphosphabutadiens^[2] isomerisieren könnte. Wir berichten hier, daß sich beide Dianionen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabilisieren lassen.

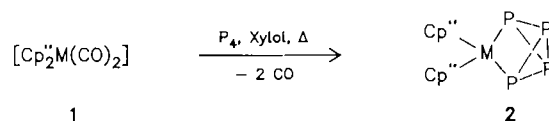


[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Swarowsky, Dipl.-Chem. H. Swarowsky, Dr. G. Wolmershäuser [*]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[*] Röntgenstrukturanalyse

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

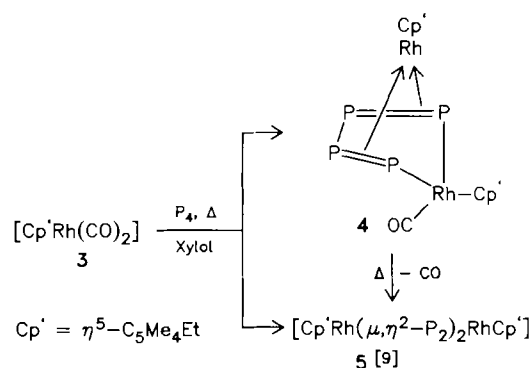
Die oxidative Addition von weißem Phosphor an Fragmente der Komplexe **1** ergibt quantitativ die „metallierten“ Tetraphosphabicyclobutan-Derivate **2**, Komplexe mit einer neuen Koordinationsvariante^[3] des P₄-Moleküls. Bei dieser Redoxreaktion werden formal P₄⁰-Moleküle zu Polyphosphid-Ionen P₄²⁻ **A** reduziert und M²⁺ zu M⁴⁺-Zentren (M = Zr, Hf) oxidiert.



Cp* = η⁵-1,3-C₅H₃(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*₂Zr(P₄)] **2c**, Cp* = η⁵-C₅Me₅, nur in Lösung beständig (³¹P-NMR^[4]). Beim Versuch, **2c** zu isolieren, tritt teilweise reduktive Eliminierung zu weißem Phosphor und „Cp*₂Zr“^[5] ein (t_{1/2} bei 140°C in Xylol: ca. 70 min). Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von **2** enthalten jeweils zwei Triplets (A₂X₂-Spinsystem^[4]). Die Röntgenstrukturanalysen^[11b] der isostrukturellen P₄-Komplexe **2a**, **b** (Fehlerrordnungsprobleme im Bereich der Cp*-Liganden erlauben keine ausreichende Strukturverfeinerung) beweisen das Vorliegen eines P₄-Butterflygerüsts mit Cp*₂M-Brücke. Die Abstände und Winkel des P₄-Teils sind mit denen der Tetraphosphabicyclobutan-Derivate P₂(PR)₂ (R = N(SiMe₃)₂^[6a], 2,4,6-tBu₃C₆H₂^[6b]), vergleichbar. Die M-P-Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich^[7].

Geht man von den „frühen“ (Zr, Hf) zum „späten“ Übergangsmetall Rhodium über, dann kann P₄ in ein Metallatetraphosphacyclopentadien^[8] eingebaut werden, das seinerseits als η⁴-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 ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum weist ein komplexes Signalmuster^[10] auf. Die Röntgenstrukturanalyse^[11a] zeigt, daß bei **4** das planare P₄-Fragment und der ebene Fünfring am Rh1-Atom nahezu parallel (Abweichung 3.5°) und ecliptisch zueinander angeordnet sind (Abbildung 1). Die fast gleichen P-P-Abstände (Mittelwert 2.154 Å) sind etwas kürzer als beim Co-Komplex [Co(Ph₂PCH₂PPh₂-P₄-PPh₂CH₂PPh₂)]BF₄^[12a] mit zickzackförmig angeordnetem η⁴-Phosphabutadien-Ligandmittellteil; sie sind aber deutlich länger als der kurze P-P-Abstand (2.052(2) Å) im P₄-Rechteck des Sandwichkomplexes **5**^[9]. 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^{\ominus} und d^6, d^6 -Rh auch die Alternative P_4^{\oplus} und d^6, d^6 -Rh diskutierbar. 4 könnte sich auch aus $[\eta^4-P_4]RhCp^*$, einem Sandwichkomplex mit dem Phosphor-Analogon des Cyclobutadiens als Ligand, durch oxidative Addition (Öffnung einer P-P-Kante) gebildet haben.

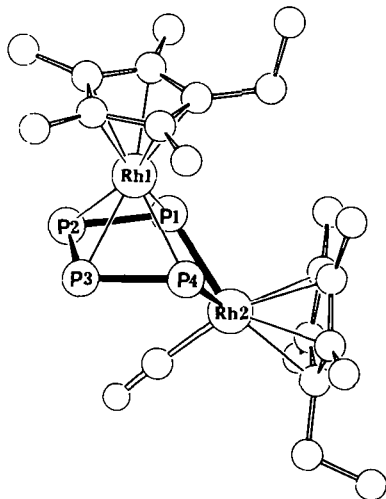


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Rh1-P1 2.381(2), Rh1-P2 2.392(2), Rh1-P3 2.387(2), Rh1-P4 2.381(2), Rh2-P1 2.347(2), Rh2-P2 2.347(2), Rh1-C 2.204(8), 2.263(7), Rh2-C 2.215(11)–2.278(10), Rh2-C(CO) 1.881(11), P1-P2 2.160(3), P2-P3 2.150(3), P3-P4 2.153(3), 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** [1:]] in 20 mL Xylol 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 Xylol getropft. Anschließend wird noch 5 min [25 min] unter Rückfluß gerührt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der überschüssige Phosphor wird bei 80°C/0.1 mbar 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 Xylol in einem Druckschlenkrohr bei einer Ölbadtemperatur von 201°C gerührt. IR-Kontrolle (alle 5 min) zeigt das Entstehen der neuen Bande von **4** bei 2000 cm^{-1} (Maximum nach ca. 30 min). Die rote Reaktionslösung (enthält geringe Anteile an Unlöslichem) wird im Ölpumpenvakuum auf ca. 10 mL eingeengt, mit 3 g Al_2O_3 (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölpumpenvakuum 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 (Ölpumpenvakuum) 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 Schnering, D. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 816] sowie das zum 22e-System des P_4^{\ominus} isoelektronische „Butterfly-Anion“ Si_4^{\ominus} [H. G. von Schnering, *ibid.* 93 (1981) 44 bzw. 20 (1981) 33, zit. lit.].
- [2] Zur Problematik Tetraphosphabutadien/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] $^{31}P\{^1H\}$ (80.82 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K, 85proz. H_3PO_4 ext.) [1H (200 MHz, 293 K, C_6D_6 , TMS int.)] **2a**: δ = 166.1 (t, P_A), –206.5 (t, P_B), $J(PP)$ = 201.7 Hz [1.22 (s, 36 H), 5.27 (t, 2 H), 5.47 (d, 4 H), $J(HH)$ = 2.6 Hz]; **2b**: δ = 117.5 (t, P_A), –219.3 (t, P_B), $J(PP)$ = 193.9 Hz [1.24 (s, 36 H), 4.27 (t, 2 H), 5.35 (d, 4 H), $J(HH)$ = 2.7 Hz]; **2c**: δ = 93.3 (t, P_A), –214.4 (t, P_B), $J(PP)$ = 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) 1050 bzw. 24 (1985) 1056. Vgl. dazu auch $P_2(PCP^*)_2$: P. Jutzi, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C5; $[P_2(CtBu)_2ZrCp_2]$: 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 $P_2(PX)_2$: 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. Augart, *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] $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (80.82 MHz, $[D_8]Toluol$, 85proz. H_3PO_4 ext.). **4**: $AA'MNXX'$ -Spinsystem (AA' = P2, P3, MN = Rh1, Rh2, XX' = P1, P4). $\delta(P_{AA'})$ = 150.8, $\delta(P_{XX'})$ = 201.5; $J(P1P2)$ = $J(P3P4)$ = ± 300 Hz, $J(P2P3)$ = ± 240 Hz, $J(P1P4)$ = ± 20 Hz, $J(Rh1P2)$ = $J(Rh1P3)$ = ± 21 Hz, $J(Rh1P1)$ = $J(Rh1P4)$ = ± 26 Hz, $J(Rh2P1)$ = $J(Rh2P4)$ = ± 39 Hz, $J(P1P3)$ = $J(P2P4)$ = ± 20 Hz, $J(Rh1Rh2)$ = ± 50 Hz. 1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , 293 K, TMS int.): δ = 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), $J(HH)$ = 7.6 Hz. Wir danken Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter, Kaiserslautern, für die Simulation des ^{31}P -NMR-Spektrums.
- [11] a) **4** kristallisiert triklin, $P\bar{1}$, a = 9.115(2), b = 17.828(3), c = 8.983(1) Å, α = 97.89(1), β = 109.41(1), γ = 79.69(1)°, Z = 2, 3803 unabhängige Reflexe (M_{obs} , $1.5^\circ < \theta < 25^\circ$), davon 3261 beobachtet mit $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$, 302 Parameter, R = 0.046, R_w = 0.058. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52906, 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, β = 114.914(8)°. **2b**: monoklin, $P2_1/c$, a = 14.272(3), b = 13.510(3), c = 16.741(3) Å, β = 114.83(2)°.
- [12] a) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1766; b) vgl. dazu $[Cp_2Zr(P(PR_3)_2)_2PP(PR_3)_2]$: 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 Veticadinol**

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 Vetteröl, 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. Fahlbusch, Dragoco, Holzminden, für Citronellal und Vetteröl sowie Herrn Dr. B. Maurer, Firmenich, Genf (Schweiz), für Vetteröl.