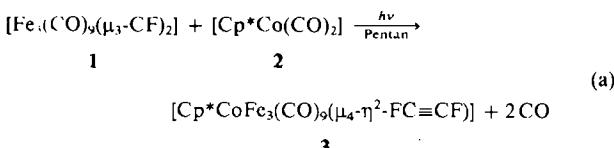


- [9] M. Berry, S. G. Davies, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 99.
 - [10] F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani, G. Cainelli, *Chem. Commun.* 1970, 144.
 - [11] H. Ledon, I. Ikatchenko, D. Young, *Tetrahedron Lett.* 1979, 173.
 - [12] D. L. J. Clive, C. V. Denyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 253.
 - [13] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* 1959, 112.
 - [14] K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6538.
 - [15] W. P. Giering, M. Rosenblum, J. Tancrede, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7170.
 - [16] T. Fujisawa, K. Sugimoto, H. Ohta, *Chem. Lett.* 1974, 883.
 - [17] E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4070.
 - [18] J. R. Hanson, *Synthesis* 1974, 1.
 - [19] Bestimmt durch 400 MHz-¹H-NMR-Analyse. Laut Vergleich mit authentischer *threo*/*erythro*-Isomerenmischung liegt die Resonanz des zur Hydroxygruppe α -ständigen Protons im *threo*-Isomer bei um 0.2 ppm höherem Feld als die des entsprechenden Protons im *erythro*-Isomer. Zur Pinakolisierung α,β -ungeättigter Aldehyde vgl. auch Y. Handa, J. Inanaga, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5717.
 - [20] Vgl. C. Floriani, G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 790.

Aufbau von Difluorethin als Ligand durch Kupplung zweier Fluormethylidinliganden**

Von Dieter Lenz* und Heike Michael

Difluorethin F-C≡C-F ist ein extrem instabiles Molekül^[1], so daß ausgehend von ihm die Synthese von Difluorethinkomplexen nicht möglich erscheint. Uns ist es nun gelungen, durch C-C-Bindungsknüpfung zwischen den beiden Fluormethylidinliganden von **1**^[2] bei der Clustererweiterung mit **2** [$\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$] einen Difluorethi liganden aufzubauen.



Der *closo*-Cluster 1 reagiert mit 2 in übersichtlicher Reaktion unter Abspaltung zweier Carbonylliganden zu 3^[3]. Das Cp*Co-Fragment liefert nach den Wade-Regeln^[4] zwei Gerüstelektronen, so daß bei seinem Einbau in den Cluster 1 wieder eine *closo*-Struktur erwartet wird. Die Wade-Regeln geben allerdings keine Auskunft darüber, welche der möglichen *closo*-Strukturen (Abb. 1) vorliegt.

Nach der Kristallstrukturuntersuchung (Abb. 2)^[5] ent-
hält die Elementarzelle zwei kristallographisch unabhän-
gige Moleküle, die sich außer in der Orientierung nicht

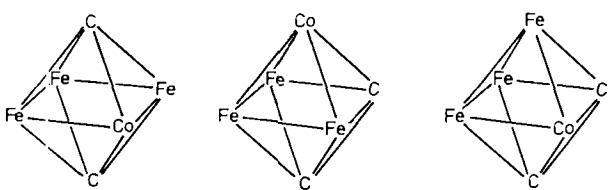


Abb. 1. Schematische Darstellung der möglichen Strukturisomere von 3.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, Dipl.-Chem. H. Michael
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Freien Universität
 Ifabeckstraße 34 36, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG (Überlassung von Pentacarbonyleisen) gefördert. Herrn Prof. Dr. J. Fuchs, Berlin, danken wir für seine Hilfe bei der Kristallstrukturuntersuchung.

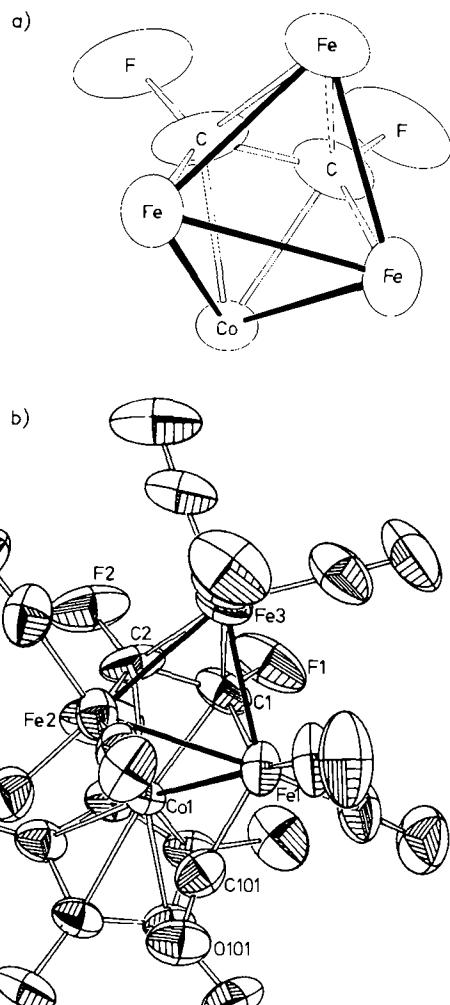


Abb. 2. a) Struktur von **3** ohne Ligandensphäre. b) Struktur von **3** (Molekül I) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Molekül I/II: Co1-Fe1 244.5(2)/245.7(2), Co1-Fe2 259.1(2)/257.9(2), Fe1-Fe2 263.3(2)/265.1(2), Fe1-Fe3 249.7(3)/251.1(2), Fe2-Fe3 254.2(3)/252.8(2), Co1-C1 196.2(2)/198.0(8), Co1-C2 202.5(9)/199.4(8), Fe1-C1 192.4(9)/195.0(8), Fe2-C2 192(1)/193.4(9), Fe3-C1 202.1(9)/202.6(9), Fe3-C2 208(2)/207.1(8), Fe1-C101 182(2)/177(1), Co1-C101 243.7(9)/252(1), C1-C2 145.2(2)/143(2); Co1-Fe1-Fe3 92.1(1)/91.0(1), Co1-Fe2-Fe3 87.8(1)/87.9(1), Fe2-Fe1-C1 72.1(4)/72.2(3), Fe1-Fe2-C2 71.9(4)/71.2(3), Fe1-C1-C2 107.6(7)/106.7(6), Fe1-C1-F1 131.1(8)/132.1(6), Co1-C1-Fe3 126.6(6)/124.5(5), Fe2-C2-C1 108.4(7)/109.8(6), Fe2-C2-F2 131.4(9)/129.2(7), Co1-C2-Fe3 120.2(6)/121.4(4), Co1-C101-Q101 124.9(8)/122.4(7), Fe1-C101-Q101 165.7(9)/170.3(9)

wesentlich unterscheiden. Die Metallatome und die Difluorethin-Kohlenstoffatome bilden ein stark verzerrtes Oktaeder. Die Metall-Metall-Abstände liegen zwischen 244.5(2) und 265.1(2) pm. Der kurze Abstand Co1-Fe1 wird dadurch hervorgerufen, daß ein Carbonylligand an Fe1 zu Co1 hingeneigt ist und damit als halbverbrückender Ligand fungiert. Die beiden Metalldreiecke Co1, Fe1, Fe2 und Fe1, Fe2, Fe3 schließen einen Winkel von 112° ein (Schmetterlingsstruktur). Die Metall-Kohlenstoff-Abstände vom Difluorethinliganden zu Fe1 und Fe2 sind mit 192(1) pm deutlich kürzer als die zu den beiden übrigen Metallatomen Co1 und Fe3 (196(2) bis 208(2) pm). Selbstverständlich ist die C-C-Bindung des Difluorethinliganden mit 145(2)/143(2) pm durch die Koordination an vier Metallatome stark gedehnt, und die C-C-F-Einheit ist gewinkelt, d.h. das koordinierte Difluorethin hat seine Identität verloren und ist als Bestandteil des *clos*-Clusters anzusehen.

Schmetterlingsstrukturen mit Alkinliganden sind zwar bei Osmium ($[Os_4(CO)_{12}(\mu_4-\eta^2-C_2R_2)]^{[6]}$) und Ruthenium

$[(\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4-\eta^2-\text{C}_2\text{R}_2)]^{[7]}$ bekannt, doch bilden sie sich völlig anders, und es werden keine instabilen Alkine stabilisiert. Eine ähnliche Clustererweiterungsreaktion von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RC}\equiv\text{CR})]$ mit dem Komplex $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$ zu $[\text{CpRhFe}_3(\text{CO})_8(\text{RC}\equiv\text{CR})]$ wurde von Vahrenkamp et al. gefunden^[8]; der Aufbau eines Alkinliganden durch C-C-Bindungsknüpfung fand dort aber nicht statt.

Die Spaltung und Bildung von Alkinliganden, die an Cluster koordiniert sind, hat in letzter Zeit große Aufmerksamkeit gefunden^[9].

Eingegangen am 25. Februar 1988 [Z 2634]

CAS-Registry-Nummern:

1: 94621-00-8 / 2: 12129-77-0 / 3: 114396-74-6.

- [1] W. J. Middleton, US-Pat. 2831835 (1958); *Chem. Abstr.* 52 (1958) 14658f; J. Heicklen, V. Knight, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2484; L. Keven, P. Hamlet, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2255; G. Bieri, J.-P. Stadelmann, F. Thommen, J. Vogt, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 357; G. Bieri, A. Schmelzer, L. Åsbrink, M. Jonsson, *Chem. Phys.* 49 (1980) 213.
- [2] D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* 97 (1985) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 119.
- [3] Arbeitsvorschrift: 200 mg (0.42 mmol) 1 und 150 mg (0.6 mmol) 2 werden in 100 mL *n*-Pentan in einem 100 mL Photoreaktor (Philips Hochdruckquecksilberdampflampe HPK 125W, Pyrexglas) 60 min bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über eine ca. 5 cm hohe Schicht Kieselgel 60 (Woelm 63–200 µm) filtriert. Mit *n*-Pentan wird unumgesetztes 1 eluiert. Elution mit CH_2Cl_2 ergibt 3. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan gelöst und bei -20°C kristallisiert. Ausbeute: 118 mg (41%) tiefbraune bis schwarze Kristalle, die sich oberhalb 142°C zersetzen; MS (80 eV): m/z 676 (M^+), 648 ($[M-\text{CO}]^+$), 620 ($[M-2\text{CO}]^+$), 592 ($[M-3\text{CO}]^+$), 564 ($[M-4\text{CO}]^+$), 536 ($[M-5\text{CO}]^+$), 508 ($[M-6\text{CO}]^+$), 490 ($[M-7\text{CO}]^+$), 452 ($[M-8\text{CO}]^+$), 424 ($[M-9\text{CO}]^+$); Hochauflösung des Molekülpunkts: ber. 675.8064, gef. 675.8048; IR (*n*-Pentan): $\tilde{\nu}$ = 2070.2 (vs), 2061.0 (s), 2040.6 (m), 2026.2 (vs), 2016.0 (vs), 2004.0 (w), 1999.2 (w), 1993.6 (w), 1983.6 (vw), 1967.6 (vw), 1959.0 (w), 1926.0 (vw), 1900.8 (vw) cm^{-1} ; $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , CFCl_3 , ext. als Standard): δ = -22.1; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $\delta(\text{CHD}_2\text{Cl}_2)$ = 5.35); δ = 1.80.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [5] Zur Kristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von 3 wurden durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -20°C erhalten. Monoklin, $P2_1/c$, a = 1642.7(5), b = 1938.8(4), c = 1558.1(6) pm, β = 99.61(3) $^\circ$, Z = 8; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.83 g cm^{-3} ; R = 0.078 ($\text{MoK}\alpha$), λ = 71.07 pm, 10792 Reflexe, davon 8569 mit $I > 2\sigma(I)$, anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 650 verfeinerte Parameter, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS von D. Stuart und N. Walker [10]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53047, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, S. W. Sankey, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C 1; B. F. G. Johnson, J. W. Kelland, J. Lewis, A. L. Mann, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 547.
- [7] B. F. G. Johnson, J. Lewis, K. T. Schorpp, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) C 13.
- [8] H. Vahrenkamp, Vortrag bei der 21. GdCh-Hauptversammlung, Berlin 1987.
- [9] A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics* 3 (1984) 619, zit. Lit.: D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu, *ibid.* 4 (1985) 1436.
- [10] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

Oxidative Kupplung von racemischem und optisch aktivem 3,6-Di-*tert*-butylocta-1,4,7-triin-3,6-diol

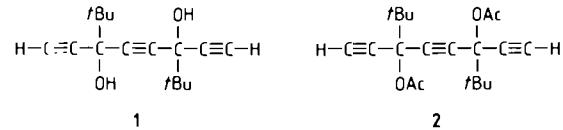
Von Fumio Toda*, Jyōji Okada und Koji Mori

Über Unterschiede im Reaktionsverhalten racemischer und optisch aktiver Monomere bei der Oligomerisation und Polymerisation ist bislang wenig berichtet worden. Ei-

[*] Prof. Dr. F. Toda, J. Okada, K. Mori

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
Ehime University
Matsuyama 790 (Japan)

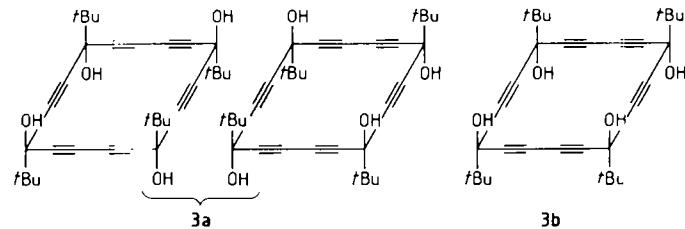
nes der wenigen Beispiele ist der Befund, daß die Ringgröße von Macroliden, die durch Oligomerisation nach kationischer Ringöffnung von 6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-7-on entstehen, davon abhängt, ob das Edukt racemisch oder optisch aktiv vorliegt^[11]. Wir fanden nun sehr drastische Unterschiede im Reaktionsverhalten von racemischem und optisch aktivem 3,6-Di-*tert*-butylocta-1,4,7-triin-3,6-diol 1 bei der oxidativen Kupplung.



Schema 1. **a**, racemisch; **b**, (−)-Form; **c**, (+)-Form.

Racemisches 1 (= 1a) wurde aus Pivalinsäuremethylester und Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak nach einer Methode synthetisiert, die kein *meso*-Isomer liefert^[2]. Zur Trennung der Enantiomere wurde mit Brucin komplexiert^[3,4]. Man hielt eine Lösung von 7.8 g (32 mmol) 1a und 12.5 g (32 mmol) Brucin in 190 mL Aceton 12 h bei Raumtemperatur. Dabei entstanden 15.1 g farblose Nadeln (Fp = 183–184°C) eines 1:1-Komplexes aus (−)-1 (= 1b) und Brucin. Zersetzung mit verdünnter Salzsäure lieferte 1b mit 94% ee, anschließende Umkristallisation aus Ether/Petrolether 1.8 g optisch reines 1b [100% ee, Ausbeute 46%, Fp = 112–113°C, $[\alpha]_D$ = -16.0 (c = 0.3, THF)]. Die optische Reinheit von 1b wurde über das Diacetat 2b (Schema 1) [Fp = 105–107°C, $[\alpha]_D$ = -7.2 (c = 0.5, THF)] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in CDCl_3 mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ als chiralem Verschiebungsreagens bestimmt.

1 wurde nach der Methode von Eglinton et al.^[5] oxidativ gekuppelt: Eine Lösung von 1 g (4.1 mmol) 1a und 12.2 g (61 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 170 mL Pyridin wurde 4 h bei 55°C und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die übliche Aufarbeitung^[5] ergab ein Produktgemisch, das mit Aceton versetzt 0.31 g farblose Prismen eines 1:4-Komplexes aus optisch inaktivem cyclischem Dimer 3 und Aceton lieferte (Ausbeute 21%, $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$), der beim Erhitzen im Vakuum in 3 überging. Die cyclische Struktur



von 3 wird durch dessen IR-Spektrum nahegelegt, das keine $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen zeigt. Ein Massenspektrum des Hexadecahydrierungsprodukts 4 (3 ist zur Messung thermisch zu labil) erwies indirekt 3 als Dimer. An Pd/C werden – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – ausschließlich die Diineinheiten von 3 hydriert; unter den gleichen Bedingungen wird 1 zu 5 hydriert. 3 bildet nicht nur mit Aceton, sondern auch mit Ethanol, 2-Propanol, 1-Butanol, Dimethylformamid und Pyridin 1:4-Einschlußkomplexe. Nach Abtrennen von 3 aus dem Produktgemisch verblieb ein öliger Rückstand.

Zur Zeit fehlt ein direkter Nachweis dafür, ob 3 als Racemat 3a oder als *meso*-Isomer 3b vorliegt. Für das *meso*-Isomer spricht jedoch, daß optisch aktives 1 kein cycli-