

$[(Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-\eta^2-C_2R_2)]^{[7]}$ bekannt, doch bilden sie sich völlig anders, und es werden keine instabilen Alkine stabilisiert. Eine ähnliche Clustererweiterungsreaktion von $[Fe_3(CO)_9(RC\equiv CR)]$ mit dem Komplex $[CpRh(CO)_2]$ zu $[CpRhFe_3(CO)_9(RC\equiv CR)]$ 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.

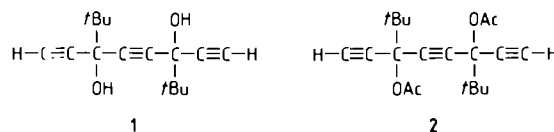
- [1] W. J. Middleton, US-Pat. 2831835 (1958); *Chem. Abstr.* 52 (1958) 14658f; J. Hecklen, V. Knight, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2484; L. Kevan, P. Hamlet, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 2255; G. Bieri, J.-P. Stadelmann, F. Thommen, J. Vogt, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 357; G. Bieri, A. Schmelzer, L. Åsbrink, M. Jonsson, *Chem. Phys.* 49 (1980) 213.
- [2] D. Lentz, I. Brüdgen, 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 eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan gelöst und bei $-20^\circ C$ kristallisiert. Ausbeute: 118 mg (41%) tiefbraune bis schwarze Kristalle, die sich oberhalb $142^\circ C$ zersetzen; MS (80 eV): m/z 676 (M^+), 648 ($[M-CO]^+$), 620 ($[M-2CO]^+$), 592 ($[M-3CO]^+$), 564 ($[M-4CO]^+$), 536 ($[M-5CO]^+$), 508 ($[M-6CO]^+$), 490 ($[M-7CO]^+$), 452 ($[M-8CO]^+$), 424 ($[M-9CO]^+$); Hochauflösung des Molekülion-Peaks: 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}F -NMR (CD_2Cl_2 , $CFCl_3$, ext. als Standard): δ = -22.1 ; 1H -NMR (CD_2Cl_2 , $\delta(CHDCl_2)$ = 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 $-20^\circ C$ 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 ($MoK\alpha$, λ = 71.07 pm, 10 792 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-53 047, 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) C1; 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) C13.
- [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 von 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-

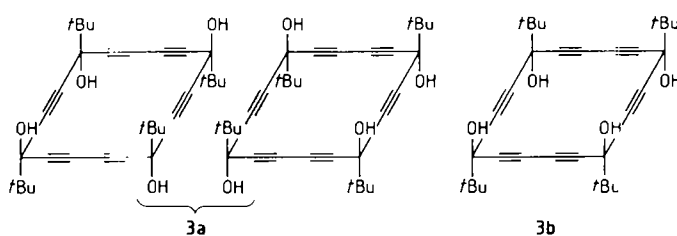
nes der wenigen Beispiele ist der Befund, daß die Ringgröße von Macroliden, die durch Oligomerisation nach kationischer Ringöffnung von 6,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octan-7-on entstehen, davon abhängt, ob das Edukt racemisch oder optisch aktiv vorliegt^[1]. Wir fanden nun sehr drastische Unterschiede im Reaktionsverhalten 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 = $183-184^\circ C$) 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 = $112-113^\circ C$, $[\alpha]_D = -16.0$ (c = 0.3, THF)]. Die optische Reinheit von **1b** wurde über das Diacetat **2b** (Schema 1) [Fp = $105-107^\circ C$, $[\alpha]_D = -7.2$ (c = 0.5, THF)] 1H -NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ mit $Eu(hfc)_3$ als chiraalem Verschiebungsreagens bestimmt.

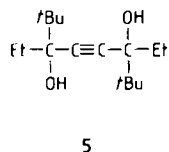
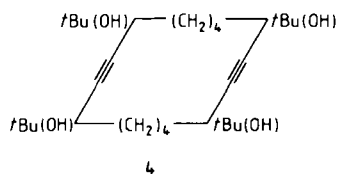
1 wurde nach der Methode von Eglinton et al.^[5] oxidativ gekuppelt: Eine Lösung von 1 g (4.1 mmol) **1a** und 12.2 g (61 mmol) $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ in 170 mL Pyridin wurde 4 h bei $55^\circ C$ und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die übliche Aufarbeitung^[5] ergab ein Produktgemisch, das mit Aceton versetzt 0.31 g farblose Prismen eines 1:4-Komplexes aus optisch inaktivem cyclischem Dimer **3** und Aceton lieferte (Ausbeute 21%, Fp > $300^\circ C$), der beim Erhitzen im Vakuum in **3** überging. Die cyclische Struktur



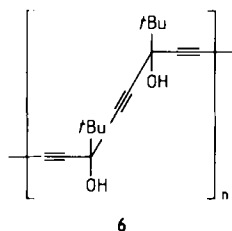
von **3** wird durch dessen IR-Spektrum nahegelegt, das keine $C\equiv C-H$ -Valenzschwingungen zeigt. Ein Massenspektrum des Hexadecahydrierungsprodukts **4** (**3** ist zur Messung thermisch zu labil) erwies indirekt **3** als Dimer. An Pd/C werden – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – ausschließlich die Dieneinheiten 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 öliges 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-

[*] Prof. Dr. F. Toda, J. Okada, K. Mori
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering
Ehime University
Matsuyama 790 (Japan)



sches Dimer liefert; die selektive Bildung von **3b** zeigt, daß **1b** sein Enantiomer **1c** genau „erkennt“ und selektiv mit diesem, nicht aber mit einem anderen Molekül **1b** kuppelt. Dagegen ist das einzige isolierbare Produkt der oxidativen Kupplung von **1b** das optisch aktive Polymer **6** als



farbloses Pulver [Ausbeute 75%, $F_p > 300^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -191$ ($c = 0.2$, THF)]; dieses Polymer ($M_n = 16\,700$, $M_w = 35\,300$, $M_v = 62\,400$, $M_w/M_n = 2.12$, $M_z/M_n = 3.74$) besteht aus etwa einhundert Monomereinheiten. Der hohe $[\alpha]_D$ -Wert von **6** ist wahrscheinlich nicht auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome, sondern auf eine Helixstruktur zurückzuführen: Hohe $[\alpha]_D$ -Werte von optisch aktiven Polymeren wie induziert asymmetrischem Polymethacrylat sind der Helizität zugeschrieben worden^[6,7].

Daß sich Polymere mit regelmäßiger Struktur (z. B. Helix) nur aus optisch aktivem Monomer, nicht jedoch aus racemischem bilden, ist im Hinblick auf die Bildung helicaler Polypeptide aus optisch aktiven Aminosäuren interessant.

Eingegangen am 8. Februar,
veränderte Fassung am 16. März 1988 [Z 2609]

- [1] M. Okada, H. Sumitomo, M. Atsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2101.
- [2] R. D. Dillard, D. E. Pavey, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 749.
- [3] F. Toda, K. Tanaka, H. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4669.
- [4] F. Toda, K. Tanaka, H. Ueda, T. Ōshima, *Isr. J. Chem.* **25** (1985) 338.
- [5] G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889.
- [6] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4763.
- [7] D. J. Cram, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8301.

Bildung eines Diphosphatrimicyclo[2.1.0.0^{2,5}]pentans durch Phosphaalkin-Dimerisierung und Kohlenmonoxid-Insertion**

Von Andrew R. Barron, Alan H. Cowley*, Stephen W. Hall und Christine M. Nunn

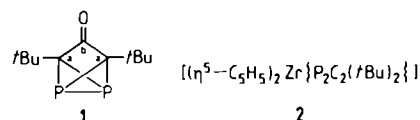
Im Prinzip eröffnet die Oligomerisierung von Phosphaalkinen einen vorzüglichen Syntheseweg zu neuen, fas-

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Dr. A. R. Barron, S. W. Hall, Dr. C. M. Nunn
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

zinierenden Heterocyclen. Tatsächlich gelangen die Dimerisierung^[1] und die Trimerisierung^[2] von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen; allerdings blieb das Oligomer in allen Fällen an das Übergangsmetall gebunden. Wir berichten hier über die Gewinnung eines *nicht* komplexgebundenen Heterocyclus aus einem Phosphaalkin und einer Übergangsmetallverbindung. Überdies handelt es sich beim Produkt **1** um die erste Phosphorverbindung einer neuen Klasse.

Die Reaktion von $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ ^[3] mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}^{[4]}$ in Hexan unter Rückfluß führt zu **1**, einem farblosen Feststoff mit der Zusammensetzung $(t\text{BuCP})_2\text{CO}$. Das Massenspektrum von **1** (70 eV, mittlere Auflösung) zeigt den Molekülpeak bei m/z 228. Ein Fragmentpeak bei m/z 200 entspricht der Abspaltung von CO; die folgenden Signale bei m/z 185, 170, 155 und 143 kommen durch sukzessive Abspaltung dreier Methylgruppen bzw. einer *tert*-Butylgruppe zustande. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** (121.5 MHz, C_6D_6 , 85% H_3PO_4 ext.) weist ein Singulett bei $\delta = -346.6$ auf. Ein Signal bei solch niedriger Frequenz ist typisch für ein Phosphoratom in einer tetrahedranartigen Umgebung und kann mit dem von P_4 ($\delta = -460$)^[5] oder von **2** ($\delta = -247$)^[1c] verglichen werden.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, C_6D_6 , TMS ext.) besteht aus einem Singulett bei $\delta = 0.82$. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS ext.) weist drei Signale auf, die wie folgt zugeordnet werden können: $\delta = 29.35$ (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 77.56 (t, $^2J_{\text{PC}} = 37.7$ Hz, Me_3C), 178.52 (t, $^1J_{\text{PC}} = 15.1$ Hz, C_4). Ein Signal des Ring-C-Atoms C_6 ist im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nicht zu finden; auf die Anwesenheit einer $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe in **1** kann jedoch aus der IR-Streckschwingungsfrequenz von 1717 cm^{-1} geschlossen werden. Die Struktur von **1** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 1)^[6]. Interessan-

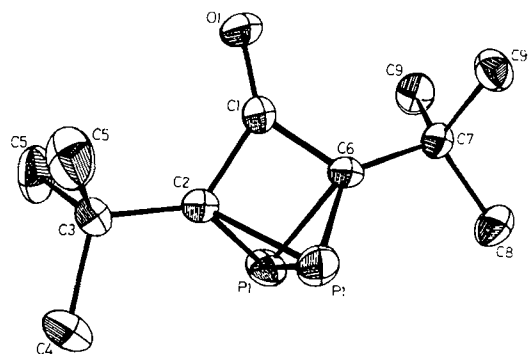


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P1-P2 2.118(3), P1-C2 1.897(8), P1-C6 1.895(7), C1-C6 1.514(13), C1-C2 1.511(12), C1-O1 1.200(11). Alle Moleküle liegen in einer Symmetrieebene senkrecht zur P-P-Bindung.

terweise ist der P-P-Abstand mit 2.118(3) Å um 0.09 Å kürzer als der einer P-P-Einfachbindung; dies deutet auf einen geringen Mehrfachbindungsanteil hin. Der Komplex **2** hat ebenfalls einen kurzen P-P-Abstand von 2.146(1) Å^[1c]. Direkte Hinweise auf den Bildungsweg von **1** haben wir noch nicht; Schema 1 zeigt eine mögliche Reaktionsfolge.

Ein Beispiel für einen Angriff von CO auf das Kohlenstoffatom von koordiniertem $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ (entsprechend