

- [1] a) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band Fe, C3*, Springer, Berlin 1980, S. 24; b) W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 4*, Pergamon, Oxford 1982, S. 548.
- [2] a) A. A. Hock, O. S. Mills, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 139; b) G. Dettlaff, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 108 (1976) 213.
- [3] a) R. Case, E. R. H. Jones, N. V. Schwarz, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc. London* 1962, 256; b) D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 126.
- [4] E. J. Wucherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 99 (1987) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 355.
- [5] IR (Pentan): **1a**:  $\tilde{\nu}$  = 2069 (m), 2045 (vs), 2034 (sh), 2000 (s), 1996 (s), 1971 (m), 1959 (s), 1822 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; **1b**:  $\tilde{\nu}$  = 2062 (w), 2043 (vs), 2033 (sh), 1992 (m), 1987 (m), 1965 (m), 1947 (w), 1893 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . -  $^1\text{H}$ -NMR (Raumtemperatur,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS): **1a**:  $\delta$  = 7.30–7.19 (m, 10H), 6.99 (s, 2H), 3.57 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 2.67 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 1.06 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H); **1b**:  $\delta$  = 7.28–7.18 (m, 10H), 5.82 (s, 2H), 3.32 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 2.94 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 0.81 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H).
- [6] **1a**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 1734.7(4),  $b$  = 797.9(7),  $c$  = 2023.7(5) pm,  $\beta$  = 93.16(2)°,  $Z$  = 4; 2683 Reflexe,  $R$  = 0.048. **1b**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 1460.0(2),  $b$  = 844.1(7),  $c$  = 2240.2(5) pm,  $\beta$  = 91.87(1)°,  $Z$  = 4; 3509 Reflexe,  $R$  = 0.031. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53297, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [7] Die UV-spektroskopische Verfolgung der Äquilibrierung ergibt während der ersten 10–15 min einen isobestischen Punkt, aber dann wird das System durch Zersetzung unsauber. Diese Zersetzung macht auch eine quantitative Interpretation der IR-Spektren unmöglich.
- [8] Vgl. L. J. Todd, J. P. Hickey, J. R. Wilkinson, J. C. Huffman, K. Folting, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) 167.
- [9] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [10] A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* 65 (1976) 105.

## Die 30-Elektronenregel der Tripeldeckerkomplexe – Belegbeispiele mit Vanadium, Niob und Tantal\*\*

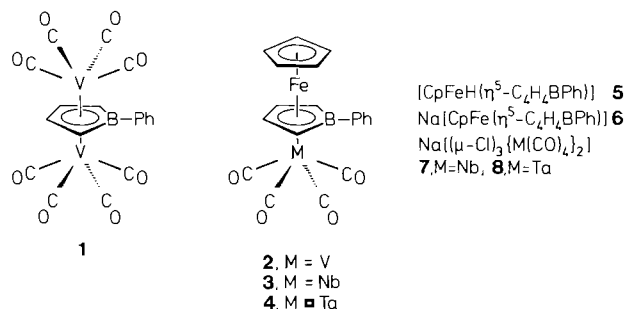
Von Gerhard E. Herberich\*, Ingeborg Hausmann und Norbert Klaff

Die Valenzelektronenzahlen der bekannten, in Substanz isolierten Tripeldeckerkomplexe<sup>[2]</sup> liegen zwischen 26 in  $[(\mu-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]^{[3]}$  und 34 in  $[(\mu\text{-Cp})(\text{NiCp})_2]^{[4]}$ . R. Hoffmann et al. haben in einer grundlegenden Arbeit über das MO-Schema von Tripeldeckerkomplexen gezeigt, daß mit 30 und mit 34 Valenzelektronen abgeschlossene Elektronenschalen erreicht werden<sup>[5a]</sup>; diese Aussage ist oft als 30/34e-Regel zitiert worden. Die Wadeschen Clusterregeln<sup>[5b]</sup> führen für Tripeldeckerkomplexe zu der engeren Aussage: Die magische Valenzelektronenzahl ist 30<sup>[5c]</sup>.

Die vielen Tripeldeckersandwichkomplexe mit einem oder zwei äußeren Cp-Liganden zeigen oft eine von 30 abweichende Valenzelektronenzahl<sup>[2]</sup>. Insbesondere kennt man von Vanadium die 26e-Systeme  $[(\mu-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]^{[3]}$  und  $[(\mu-\eta^6\text{-P}_6)[\text{V}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2]_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )<sup>[2b]</sup>, aber keine 30e-Systeme. Andererseits läßt sich aus dem allgemeinen MO-Schema von Tripeldeckerkomplexen erkennen: Wenn in den äußeren Komplexfragmenten starke  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Liganden wie Kohlenmonoxid anwesend sind, sollte die 30e-Regel streng gelten. Wir beschreiben hier als Belegbeispiele für diese Behauptung 30e-Komplexe mit  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragmenten, wobei M ein Element der fünften Nebengruppe ist (Vanadium, Niob, Tantal).

1-Phenyl-2,5-dihydro-1*H*-borol reagiert mit  $\text{V}(\text{CO})_6$  in Hexan unter dehydrierender Komplexbildung zu rotem, kristallinem **1**. Die elektrophile Aufstockung des Hydrids **5**<sup>[6]</sup>

mit  $\text{V}(\text{CO})_6$  in Hexan liefert rote Nadeln von **2**. Die Komplexe **1** und **2** sind die ersten 30e-Tripeldeckerkomplexe von Vanadium. Die höheren Homologen **3** und **4** werden durch elektrophile Aufstockung von Natrium-borataferrocen **6**<sup>[6]</sup> mit **7** bzw. **8**<sup>[7]</sup> in THF als tiefrote Nadeln erhalten; sie sind die ersten Tripeldeckerkomplexe von Niob und Tantal überhaupt.



Die neuen Komplexe<sup>[8]</sup> sind lichtempfindlich und extrem empfindlich gegen nucleophilen Abbau<sup>[1]</sup>. Sie zeigen im IR-Spektrum das für  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppen mit stark gestörter lokaler  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie typische Muster von drei CO-Banden (Tabelle 1). Ihre NMR-Daten belegen einen verbrückenden 1*H*-Borolliganden mit  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen bei vergleichsweise hohem Feld; das AA'BB'-System im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist die für die Tripeldeckerstruktur typische<sup>[9]</sup> kleine Kopplungskonstante  $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24}$  von nur 3.9–4.2 Hz auf. Der nahe verwandte Tripeldeckerkomplex **9** ist röntgenographisch charakterisiert<sup>[10a]</sup>; die äußeren Carbonylliganden erzwingen hier, wie bei den Molybdän- und Wolfram-Homologen<sup>[10b]</sup>, wieder eine 30e-Konfiguration.



Tabelle 1.  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Werte in Hexan.

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>1</b>	2022 m, 1974 w, 1943 s
<b>2</b>	2030 m, 1964 w, 1932 s
<b>3</b>	2033 m, 1949 w, 1929 s
<b>4</b>	2035 m, 1939 w, 1920 s

## Experimentelles

**1:** 2.0 g (14 mmol) 1-Phenyl-2,5-dihydro-1*H*-borol und 1.00 g (4.6 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  werden in 20 mL Hexan 16 h auf 55°C erwärmt. Filtration und chromatographische Aufarbeitung (Silicagel, –20°C) des Hexanfiltrats liefern eine gelbe Zone mit 7.3 mg (32  $\mu\text{mol}$ ; 0.7%)  $[\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}]$  und eine zweite, karminrote Zone, aus der durch dreimalige Kristallisation 9.6 mg (21  $\mu\text{mol}$ ; 0.9%) rote Kristalle von **1** erhalten werden.  $\text{Fp} = 68^\circ\text{C}$ , Zers. bei  $74^\circ\text{C}$ , auch in Pentan löslich, in Lösung lichtempfindlich. -  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 7.66 (m, 2H<sub>b</sub>), 7.36 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 5.72 (m, H-3,4), 4.29 (m, H-2,5);  $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24} = 4.2$  Hz.  $^{11}\text{B}$ -NMR (32.08 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta$  = 21.

**2:** Man gibt bei –25°C zu 345 mg (1.32 mmol) **5** [6] in 100 mL Hexan 361 mg (1.65 mmol)  $\text{V}(\text{CO})_6$  in 25 mL Hexan und rührt dann 7 d bei Raumtemperatur. Chromatographische Aufarbeitung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 7% Wasser, –35°C) liefert mit Pentan einen Vorlauf von  $\text{V}(\text{CO})_6$ , dann mit Pentan/Toluol (1/1) eine rote Zone, aus der durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Hexan bei –30°C 228 mg (0.54 mmol; 41%) rote, licht- und luftempfindliche Nadeln von **2** erhalten werden.  $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$  (Zers.), auch in Pentan löslich. -  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta$  = 7.72 (m, 2H<sub>b</sub>), 7.34 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 4.08 (s, Cp), 4.48 (m, H-3,4), 3.43 (m, H-2,5);  $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24} = 4.0$  Hz.  $^{11}\text{B}$ -NMR (32.08 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta$  = 11.4.  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.88 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , –70°C):  $\delta$  = 255 (br., CO), 140.9 (s, C<sub>i</sub>), 132.5 (dm,  $^1J_{\text{CH}} = 155$  Hz, C<sub>j</sub>), 127.4 (dd,  $^1J_{\text{CH}} = 158$  Hz, C<sub>m</sub>), 126.9 (dt,  $^1J_{\text{CH}} = 159$  Hz, C<sub>p</sub>), 68.6 (dm,  $^1J_{\text{CH}} = 177$  Hz, Cp), 66.6 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 165$  Hz, C-2,5), 65.0 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 183$  Hz, C-3,4).

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. I. Hausmann, Dipl.-Chem. N. Klaff  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Tripeldeckerkomplexe, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: [1].

3: Zum Salz **7** in 250 mL Et<sub>2</sub>O, hergestellt aus 2.00 g (3.62 mmol) [Na{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>[Nb(CO)<sub>6</sub>] und 0.72 g (7.3 mmol) CuCl [7], tropft man bei -70°C eine Lösung von **6** in 120 mL Et<sub>2</sub>O, hergestellt aus 0.85 g (3.25 mmol) **5** durch Deprotonierung mit NaH [6], und rührt ca. 12 h bei Raumtemperatur. Man filtriert und bringt am Vakuum zur Trockne; Extraktion mit Hexan und Kristallisation bei -30°C liefern 300 mg (0.64 mmol; 20% bezogen auf **5**) tiefrote, licht- und luftempfindliche Nadeln von **3**. Fp = 143°C (Zers.), auch in Pentan löslich. - <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 7.67 (m, 2H<sub>o</sub>), 7.35 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 4.18 (s, Cp), 4.93 (m, H-3,4), 3.72 (m, H-2,5); N = <sup>3</sup>J<sub>23</sub> + <sup>4</sup>J<sub>24</sub> = 3.9 Hz. <sup>13</sup>C-NMR (32.08 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ext. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>): δ = 13.8. <sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -70°C): δ = 251.6 (s, CO), 141.4 (s, C<sub>1</sub>), 132.9 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157 Hz, C<sub>6</sub>), 127.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 154 Hz, C<sub>m</sub>), 127.2 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 Hz, C<sub>p</sub>), 69.9 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 177 Hz, C<sub>p</sub>), 66.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 167 Hz, C-2,5), 66.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 183 Hz, C-3,4).

4: Synthese und Aufarbeitung wie bei **3** beschrieben; 1.95 g (3.05 mmol) [Na{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>[Ta(CO)<sub>6</sub>], 0.60 g (6.1 mmol) CuCl und 0.79 g (3.02 mmol) **5** ergeben 430 mg (0.78 mmol; 26% bezogen auf **5**) tiefrote, kaum luftempfindliche Nadeln von **4**. Fp = 164°C (Zers.), auch in Pentan löslich. - <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 7.66 (m, 2H<sub>o</sub>), 7.34 (m, 2H<sub>m</sub> + H<sub>p</sub>), 4.21 (s, Cp), 4.85 (m, H-3,4), 3.63 (m, H-2,5); N = <sup>3</sup>J<sub>23</sub> + <sup>4</sup>J<sub>24</sub> = 3.9 Hz. <sup>13</sup>C-NMR (32.08 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ext. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>): δ = 12.8. <sup>13</sup>C-NMR (67.88 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -70°C): δ = 246.7 (s, CO), 140.6 (s, C<sub>1</sub>), 133.0 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157 Hz, C<sub>m</sub>), 127.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 Hz, C<sub>m</sub>), 127.4 (dt, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 154 Hz, C<sub>p</sub>), 70.9 (dm, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 178 Hz, C<sub>p</sub>), 64.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156 Hz, C-2,5), 64.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 190 Hz, C-3,4).

Eingegangen am 6. September,  
veränderte Fassung am 28. November 1988 [Z 2957]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 118657-21-9 / **2**: 118657-22-0 / **3**: 118657-23-1 / **4**: 118657-24-2 / **5**: 103432-55-9 / **6**: 118657-25-3 / **7**: 84821-59-0 / **8**: 118657-26-4 / V(CO)<sub>6</sub>: 14024-00-1 / [Na{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>[Nb(CO)<sub>6</sub>]: 12189-43-4 / [Na{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>[Ta(CO)<sub>6</sub>]: 12189-44-5 / 1-Phenyl-2,5-dihydro-1-H-borol: 84017-49-2.

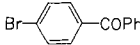
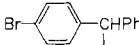
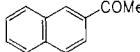
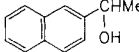
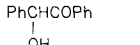
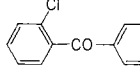
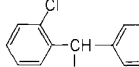
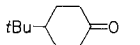
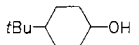
- [1] G. E. Herberich, U. Büschges, *Chem. Ber.*, im Druck.  
[2] Weiterführende Literatur: a) W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943; b) O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* 121 (1988) 443.  
[3] a) A. W. Duff, K. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 547; b) P. T. Chesky, M. B. Hall, *ibid.* 106 (1984) 5186; c) K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237; d) K. Jonas, W. Rüsseler, K. Angermund, C. Krüger, *ibid.* 98 (1986) 904 bzw. 25 (1986) 927.  
[4] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 2 (1972) 239; A. Salzer, H. Werner, *Angew. Chem.* 84 (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 930; *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 2 (1972) 249; H. Werner, B. Ulrich, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* 141 (1977) 339; E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald, G. B. Jameson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 607.  
[5] a) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219; b) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; c) weitere theoretische Arbeiten: [3b]; E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* 7 (1988) 1561.  
[6] G. E. Herberich, B. Hessner, D. P. J. Köffer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
[7] F. Calderazzo, G. Pampaloni, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 111.  
[8] Korrekte C,H-Analysen liegen vor. In den Massenspektren werden die Molekülionen und die sukzessive Abspaltung von 8 (bei **1**) bzw. 4 (bei **2-4**) CO-Gruppen beobachtet.  
[9] G. E. Herberich, B. Heßner, R. Saive, *Organomet. Chem.* 319 (1987) 9.  
[10] a) G. E. Herberich, B. Heßner, J. A. K. Howard, D. P. J. Köffer, R. Saive, *Angew. Chem.* 98 (1986) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 165; b) G. E. Herberich, K. Peters, unveröffentlicht.

## Festkörperreduktion von Ketonen mit NaBH<sub>4</sub>

Von Fumio Toda\*, Koji Kiyoshige und Minoru Yagi

Kürzlich berichteten wir, daß Baeyer-Villiger-Oxidationen von Ketonen mit *m*-Chlorperbenzoesäure im festen Zustand sehr viel schneller ablaufen als in Lösung<sup>[1]</sup>. Wir beschreiben nun die Reduktion von Ketonen mit NaBH<sub>4</sub> in fester Phase (siehe Tabelle 1). Dabei gelangen auch -

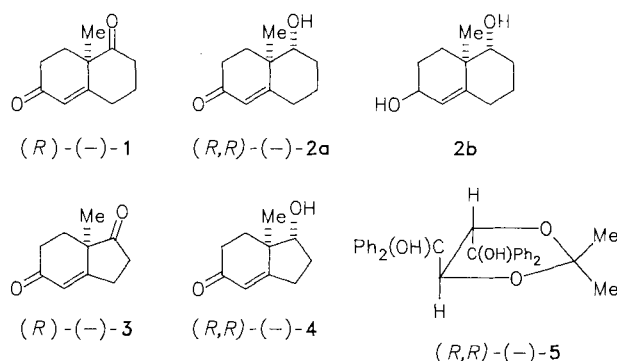
Tabelle 1. Festkörperreduktionen einfacher Ketone durch NaBH<sub>4</sub>.

Keton	Alkohol	Ausb. [%]
Ph <sub>2</sub> CO	Ph <sub>2</sub> CH-OH	100
<i>trans</i> -PhCH=CHCOPh	<i>trans</i> -PhCH=CHCHPh   OH PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHPh   OH	100 (1 : 1)
		100
		53
	<i>meso</i> -PhCH-CHPh   OH   OH	62
PhCH <sub>2</sub> COPh	PhCH <sub>2</sub> CHPh   OH	63
		21
		92
PhCOCONiPr <sub>2</sub>	PhCHCONiPr <sub>2</sub>   OH	24

unter Ausnutzung der Bildung von 1 : 1-Einschlußkomplexen - regio- und enantioselektive Reduktionen, wobei die als Synthesebausteine interessanten Produkte (**2a**, **4**) auf anderen Wegen nur schwer zugänglich sind.

Das Gemisch aus Keton und der zehnfachen molaren Menge NaBH<sub>4</sub> wurde in einem Achat-Mörser fein gepulvert und bei Raumtemperatur in einer Trockenbox fünf Tage aufbewahrt, wobei einmal täglich „gerührt“ wurde. Nach Extraktion der Reaktionsmischung mit Ether und Abdestillieren des Extraktionsmittels erhält man den entsprechenden Alkohol in den in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten. Annähernd die gleichen Ergebnisse wurden erzielt, wenn das pulverisierte Gemisch nur einen Tag in einem Reagensglas in einer Schüttelapparatur durchmischt wurde.

Umsetzung eines 1 : 1-Einschlußkomplexes<sup>[2,3]</sup> aus (*R*)-**1** und (*R,R*)-**5** mit NaBH<sub>4</sub> im Festkörper ergab nach drei Tagen (*R,R*)-**2a** in 54% Ausbeute mit 100% *ee* ([α]<sub>D</sub> -192.8 (c=0.24, Benzol)). Die entsprechende Umsetzung eines 1 : 1-Komplexes aus (*S*)-**1** und (*S,S*)-**5** ergab (*S,S*)-**2a** mit ebenfalls 100% *ee*. Bei der Komplexbildung des racemischen Diketons **1** mit (*R,R*)-**5** wird selektiv nur (*R*)-**1** gebunden, welches aus diesem Komplex mit 100% *ee* regene-



[\*] Prof. Dr. F. Toda, K. Kiyoshige, M. Yagi  
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering  
Ehime University, Matsuyama 790 (Japan)