

- [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. Thorne, 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) cm^{-1} ; **1b**: $\tilde{\nu} = 2062$ (w), 2043 (vs), 2033 (sh), 1992 (m), 1987 (m), 1965 (m), 1947 (w), 1893 (w) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (Raumtemperatur, CDCl_3 , int. TMS): **1a**: $\delta = 7.30\text{--}7.19$ (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**: $\delta = 7.28\text{--}7.18$ (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 Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Die UV-spektroskopische Verfolgung der Äquilibrierung ergibt während der ersten 10–15 min einen isosbestischen 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^[2] liegen zwischen 26 in $[(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]$ ^[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^[5a]; diese Aussage ist oft als 30/34e-Regel zitiert worden. Die Wadeschen Clusterregeln^[5b] führen für Tripeldeckerkomplexe zu der engeren Aussage: Die magische Valenzelektronenzahl ist 30^[5c].

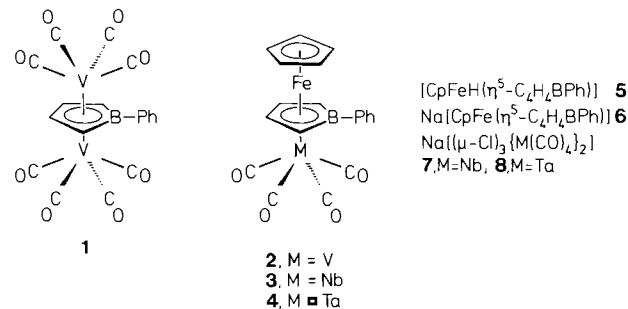
Die vielen Tripeldeckersandwichkomplexe mit einem oder zwei äußeren Cp-Liganden zeigen oft eine von 30 abweichende Valenzelektronenzahl^[2]. Insbesondere kennt man von Vanadium die 26e-Systeme $[(\mu\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{VCp})_2]$ ^[3] und $[(\mu\text{-}\eta^6\text{-P}_6)(\text{VC}_5\text{Me}_4\text{R}_2)_2]$ (R = Me, Et)^[2b], aber keine 30e-Systeme. Andererseits läßt sich aus dem allgemeinen MO-Schema von Tripeldeckerkomplexen erkennen: Wenn in den äußeren Komplexfragmenten starke σ -Donor- π -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-1H-borol reagiert mit $\text{V}(\text{CO})_6$ in Hexan unter dehydrierender Komplexierung zu rotem, kristallinem **1**. Die elektrophile Aufstockung des Hydrids **5**^[6]

[*] 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].

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**^[6] mit **7** bzw. **8**^[7] in THF als tiefrote Nadeln erhalten; sie sind die ersten Tripeldeckerkomplexe von Niob und Tantal überhaupt.



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



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

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

Experimentelles

1: 2.0 g (14 mmol) 1-Phenyl-2,5-dihydro-1H-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 μmol ; 0.7%) $[\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}]$ und eine zweite, karminrote Zone, aus der durch dreimalige Kristallisation 9.6 mg (21 μmol ; 0.9%) rote Kristalle von **1** erhalten werden. $\text{Fp} = 68^\circ\text{C}$, Zers. bei 74°C, auch in Pentan löslich, in Lösung lichtempfindlich. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Acetone}$): $\delta = 7.66$ (m, 2H_o), 7.36 (m, 2H_m + H_p), 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, CDCl_3 , ext. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$): $\delta = 21$.

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 röhrt dann 7 d bei Raumtemperatur. Chromatographische Aufarbeitung (Al_2O_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 luftrömpflichtliche Nadeln von **2** erhalten werden. $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ (Zers.), auch in Pentan löslich. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , int. TMS): $\delta = 7.72$ (m, 2H_o), 7.34 (m, 2H_m + H_p), 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, CDCl_3 , ext. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$): $\delta = 11.4$. $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3 , -70°C): $\delta = 255$ (br., CO), 140.9 (s, C₁), 132.5 (dm, $^1J_{\text{CH}} = 155$ Hz, C₂), 127.4 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 158$ Hz, C_m), 126.9 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 159$ Hz, C_p), 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).

3: Zum Salz **7** in 250 mL Et₂O, hergestellt aus 2.00 g (3.62 mmol) [Na(O(CH₂CH₂OMe)₂)₂][Nb(CO)₆] und 0.72 g (7.3 mmol) CuCl [7], tropft man bei -70°C eine Lösung von **6** in 120 mL Et₂O, hergestellt aus 0.85 g (3.25 mmol) **5** durch Deprotonierung mit NaH [6], und röhrt 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**. $\text{Fp} = 143^{\circ}\text{C}$ (Zers.), auch in Pentan löslich. ${}^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl₃, int. TMS): $\delta = 7.67$ (m, 2 H_o), 7.35 (m, 2 H_m + H_p), 4.18 (s, Cp), 4.93 (m, H-3,4); $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24} = 3.9$ Hz. ${}^{13}\text{C-NMR}$ (32.08 MHz, CDCl₃, ext. BF₃ · OEt₂): $\delta = 13.8$. ${}^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl₃, -70°C): $\delta = 251.6$ (s, CO), 141.4 (s, C₁), 132.9 (dm, ${}^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C_o), 127.7 (dd, ${}^1J_{\text{CH}} = 154$ Hz, C_m), 127.2 (dt, ${}^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz, C_p), 69.9 (dm, ${}^1J_{\text{CH}} = 177$ Hz, Cp), 66.4 (d, ${}^1J_{\text{CH}} = 167$ Hz, C-2,5), 66.2 (d, ${}^1J_{\text{CH}} = 183$ Hz, C-3,4).

4: Synthese und Aufarbeitung wie bei **3** beschrieben; 1.95 g (3.05 mmol) [Na(O(CH₂CH₂OMe)₂)₂][Ta(CO)₆], 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**. $\text{Fp} = 164^{\circ}\text{C}$ (Zers.), auch in Pentan löslich. ${}^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl₃, int. TMS): $\delta = 7.66$ (m, 2 H_o), 7.34 (m, 2 H_m + H_p), 4.21 (s, Cp), 4.85 (m, H-3,4), 3.63 (m, H-2,5); $N = {}^3J_{23} + {}^4J_{24} = 3.9$ Hz. ${}^{13}\text{C-NMR}$ (32.08 MHz, CDCl₃, ext. BF₃ · OEt₂): $\delta = 12.8$. ${}^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl₃, -70°C): $\delta = 246.7$ (s, CO), 140.6 (s, C₁), 133.0 (dm, ${}^1J_{\text{CH}} = 157$ Hz, C_o), 127.8 (dd, ${}^1J_{\text{CH}} = 160$ Hz, C_m), 127.4 (dt, ${}^1J_{\text{CH}} = 154$ Hz, Cp), 70.9 (dm, ${}^1J_{\text{CH}} = 178$ Hz, Cp), 64.3 (d, ${}^1J_{\text{CH}} = 156$ Hz, C-2,5), 64.7 (d, ${}^1J_{\text{CH}} = 190$ 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)₆: 14024-00-1 / [Na(O(CH₂CH₂OMe)₂)₂][Nb(CO)₆]: 12189-43-4 / [Na(O(CH₂CH₂OMe)₂)₂][Ta(CO)₆]: 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. Swarzyk, 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. B39* (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 NaBH₄

Von Fumio Toda*, Koji Kiyohige und Minoru Yagi

Kürzlich berichteten wir, daß Baeyer-Villiger-Oxidationen von Ketonen mit *m*-Chlorperbenzoësäure im festen Zustand sehr viel schneller ablaufen als in Lösung^[1]. Wir beschreiben nun die Reduktion von Ketonen mit NaBH₄ in fester Phase (siehe Tabelle 1). Dabei gelangen auch –

[*] Prof. Dr. F. Toda, K. Kiyohige, M. Yagi

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

Tabelle 1. Festkörperreduktionen einfacher Ketone durch NaBH₄.

Keton	Alkohol	Ausb. [%]
Ph ₂ CO	Ph ₂ CH-OH	100
trans-PhCH=CHCOPh	trans-PhCH=CHCHPh OH PhCH ₂ CH ₂ CHPh OH	100 (1:1)
Br-C(=O)Ph	Br-C(=O)Ph OH	100
COMe	CHMe OH	53
PhCOPh OH	meso-PhCH-CHPh OH OH	62
PhCH ₂ COPh	PhCH ₂ CHPh OH	63
Cl-C(=O)-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Me	Cl-C(=O)-C ₆ H ₄ -CH(Me)-C ₆ H ₄ -Me OH	21
tBu-C(=O)C ₆ H ₄	tBu-C ₆ H ₄ -OH	92
PhCOCONiPr ₂	PhCHCONiPr ₂ 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 NaBH₄ 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^[2,3] aus (*R*)-**1** und (*R,R*)-**5** mit NaBH₄ im Festkörper ergab nach drei Tagen (*R,R*)-**2a** in 54% Ausbeute mit 100% ee ($[\alpha]_D = -192.8$ ($c = 0.24$, 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 Komplexierung des racemischen Diketons **1** mit (*R,R*)-**5** wird selektiv nur (*R*)-**1** gebunden, welches aus diesem Komplex mit 100% ee regene-

