

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**. Fp = 143°C (Zers.), auch in Pentan löslich. -¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, int. TMS): δ = 7.67 (m, 2 H_o), 7.35 (m, 2 H_m + H_p), 4.18 (s, Cp), 4.93 (m, H-3,4); ³J₂₃ + ⁴J₂₄ = 3.9 Hz. ¹¹B-NMR (32.08 MHz, CDCl₃, ext. BF₃·OEt₂): δ = 13.8. ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃, -70°C): δ = 251.6 (s, CO), 141.4 (s, C₁), 132.9 (dm, ¹J_{CH} = 157 Hz, C_o), 127.7 (dd, ¹J_{CH} = 154 Hz, C_m), 127.2 (dt, ¹J_{CH} = 160 Hz, C_p), 69.9 (dm, ¹J_{CH} = 177 Hz, Cp), 66.4 (d, ¹J_{CH} = 167 Hz, C-2,5), 66.2 (d, ¹J_{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**. Fp = 164°C (Zers.), auch in Pentan löslich. -¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, int. TMS): δ = 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); ³J₂₃ + ⁴J₂₄ = 3.9 Hz. ¹¹B-NMR (32.08 MHz, CDCl₃, ext. BF₃·OEt₂): δ = 12.8. ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃, -70°C): δ = 246.7 (s, CO), 140.6 (s, C₁), 133.0 (dm, ¹J_{CH} = 157 Hz, C_o), 127.8 (dd, ¹J_{CH} = 160 Hz, C_m), 127.4 (dt, ¹J_{CH} = 154 Hz, Cp), 70.9 (dm, ¹J_{CH} = 178 Hz, Cp), 64.3 (d, ¹J_{CH} = 156 Hz, C-2,5), 64.7 (d, ¹J_{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. 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. 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)

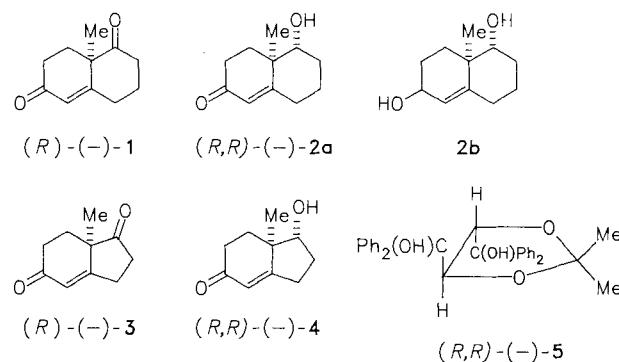
Tabelle 1. Festkörperreduktionen einfacher Ketone durch NaBH₄.

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)c ₆ H ₄ -Ph	Br-C(=O)c ₆ H ₄ -CHPh OH	100
c ₁₁ H ₁₀ O	c ₁₁ H ₁₀ O	53
PhCH ₂ COPh OH	meso-PhCH-CHPh OH OH	62
PhCH ₂ COPh	PhCH ₂ CHPh OH	63
Cl-C(=O)c ₆ H ₄ -CO-c ₆ H ₄ -Me	Cl-C(=O)c ₆ H ₄ -CH(Me)-c ₆ H ₄ -Me	21
tBu-C(=O)c ₆ H ₄	tBu-C(=O)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 ([α]_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 Komplexbildung des racemischen Diketons **1** mit (*R,R*)-**5** wird selektiv nur (*R*)-**1** gebunden, welches aus diesem Komplex mit 100% ee regene-



riert werden kann^[3]. Da das Hydrid die C-7-Carbonylgruppe von der Methylgruppe gegenüberliegenden Seite angreift^[4], sollte die Reduktion von (*R*)-1 ausschließlich (*R,R*)-2a mit 100% ee ergeben, was auch gefunden wurde. Das IR-Spektrum und der Drehwert $[\alpha]_D$ des Produkts ($[\alpha]_D = -203$ ($c = 1.545$, Benzol)) glichen denen einer durch biologische Reduktion von *rac*-1 gewonnenen authentischen Probe^[5]. Vermutlich wird der Enon-Teil von (*R*)-1 durch die Bildung von Wasserstoffbrücken mit den Hydroxygruppen von (*R,R*)-5 geschützt, so daß die andere Ketogruppe selektiv reduziert wird. Wird (*R*)-1 in Gegenwart von (*R,R*)-5 in wäßriger Suspension reduziert, so erhält man das Diol 2b als Diastereomerengemisch.

Selbst die Synthese des racemischen Alkohols *rac*-2a war bisher nicht einfach. Erst vor kurzem wurde über die selektive Reduktion von *rac*-1 zu *rac*-2a mit NaBH₄ in MeOH/CH₂Cl₂ (1:1) bei -78°C berichtet^[4]. Ein noch aufwendigeres Verfahren ist die MnO₂-Oxidation von 2b, hergestellt durch Reduktion von *rac*-1^[6]. Auch die oben erwähnte biologische Reduktion ist kompliziert^[5].

Die analoge Festkörperreduktion eines 1:1-Einschlüßkomplexes^[3] aus (*R*)-3 und (*R,R*)-5 mit NaBH₄ ergab (*R,R*)-4 in einer Ausbeute von 55% mit 100% ee ($[\alpha]_D = -98.2$ ($c = 0.3$, Benzol)). Dieser Drehwert ähnelt dem, der für eine durch ein biologisches Verfahren gewonnene authentische Probe berichtet wird ($[\alpha]_D = -97$ ($c = 1.415$, Benzol))^[7].

Eingegangen am 14. September,
ergänzte Fassung am 17. November 1988 [Z 2967]

- [1] F. Toda, M. Yagi, K. Kiyohige, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 958.
- [2] Einige Alkohol-Wirtverbindungen, z.B. 5, komplexieren zahlreiche Gastverbindungen und bilden kristalline Einschlüßkomplexe mit einem stöchiometrischen Wirt-Gast-Verhältnis: F. Toda, *Top. Curr. Chem.* 140 (1987) 43, 149 (1988) 211.
- [3] F. Toda, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 551.
- [4] D. E. Ward, C. K. Rhee, W. M. Zoghaib, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 517.
- [5] V. Prelog, W. Acklin, *Helv. Chim. Acta* 39 (1956) 748.
- [6] F. Sondheimer, D. Elad, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5542.
- [7] W. Acklin, V. Prelog, A. P. Prieto, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1416.

Aufbau einer Phosphaferracyclopentadien-Einheit durch Kupplung eines Phosphaalkins an zwei Fluormethylidin-Liganden**

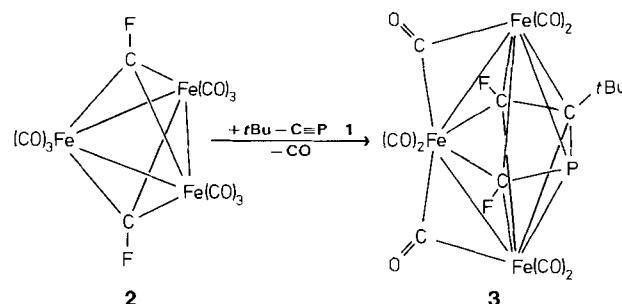
Von Dieter Lentz* und Heike Michael

Die Koordinationschemie des Phosphaalkins *t*Bu-C≡P 1^[1] wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht^[2]. Auch über dessen Cyclodi- und -trimerisierungen^[3], [2+2]-, [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionen^[4], Dimerisierung unter CO-Insertion^[5] sowie Reaktion mit einem Fischer-Carben-Complex^[6] wurde kürzlich berichtet.

Bei unseren Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2]$ 2^[7] gegenüber Alkinen^[8] fanden wir nun in der Umsetzung von 1 mit 2 einen neuartigen Reaktionstyp. Die Kupplung der beiden CF-Liganden von 2 an 1 führt unter C-C- und C-P-Bindungsknüpfung zum fünfgliedrigen Phosphaferraheterocyclus von 3.

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

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG (Pentacarbonyleisen) gefördert. Wir danken Prof. Dr. J. Fuchs für seine Hilfe bei der Kristallstrukturuntersuchung und Dipl.-Chem. L. Turowsky für *tert*-C₄H₉-C≡P.



Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von 3 zeigt zwei Dubletts, und im ³¹P-NMR-Spektrum findet man ein Dublett von Dubletts (Tabelle 1).

Nach der Kristallstrukturanalyse^[9] weist 3 ein pentagonal-bipyramidales Clustergerüst auf (Abb. 1a). Der fünfgliedrige Fe-C-P-C-C-Ring ist vollständig eben (max. Abweichung 0.4 pm). Auch die beiden Fluor substituenten und das zentrale Kohlenstoffatom der *t*Bu-Gruppe liegen in dieser Ebene (max. Abweichung 0.8 pm). Nahezu gleiche C-P-Abstände deuten auf eine weitgehende Delokalisierung der Elektronen im fünfgliedrigen Ring hin. Geht man davon aus, daß der Phosphor drei Gerüstelektronen beiträgt, so erfüllt der Cluster 3 sehr gut die Wade-Regeln^[10], die für 16 Skelettelektronen eine *closos*-Struktur vorhersagen. Ein Kohlenstoffanalogen von 3, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{[Fe(CPh)]}_4]$, wurde bereits 1959 von Hübel et al. synthetisiert^[11a] und später auch strukturell charakterisiert^[11b].

Da das Phosphoratom in 3 die Spitze einer verzerrten quadratischen Pyramide bildet (Abb. 1a), sollte es möglich sein, an dieses Atom ein weiteres Metallzentrum zu koordinieren, sofern es noch über ein nichtbindendes Elektronenpaar verfügt. Wir setzten daher 3 mit dem Chromkomplex 4a sowie den Mangankomplexen 4b und 4c ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) um.

Der Cluster 3 ist in 5a-c als Ligand an das L_nM -Fragment von 4 koordiniert. Dies äußert sich in einer deutlichen Tieffeldverschiebung der ³¹P-Resonanz (Tabelle 1)

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 3 und 5a-c.

3: IR (<i>n</i> -Pentan): $\tilde{\nu} = 2078$ (s), 2033 (vs), 1994 (s), 1877 (m), 1861 (m) cm^{-1} ; ¹⁹ F-NMR (CDCl_3 , CFCl_3 als ext. Standard): $\delta = -68.7$ (${}^3J_{\text{PF}} = 24$ Hz), -99.5 (${}^2J_{\text{PF}} = 61$ Hz); ³¹ P-NMR (CDCl_3 , H_3PO_4 als ext. Standard): $\delta = 2.9$ (dd); MS (80 eV): m/z 554 (M^+), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülparks: ber. 553.8051, gef. 553.8046
5a: IR (<i>n</i> -Pentan): $\tilde{\nu} = 2071$ (w), 2038 (w), 2010 (w), 1986 (vs), 1956 (m) cm^{-1} ; ¹⁹ F-NMR (CDCl_3 , CFCl_3 als ext. Standard): $\delta = -67.6$ (${}^3J_{\text{PF}} = 17$ Hz), -100.4 (${}^2J_{\text{PF}} = 34$ Hz); ³¹ P-NMR (CDCl_3 , H_3PO_4 als ext. Standard): $\delta = 74.0$ (dd); MS (80 eV): m/z 746 (M^+), sukzessive CO-Abspaltung und kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Peaks $M^+ - \text{CO}$: ber. 717.7253, gef. 717.7224
5b: IR (<i>n</i> -Hexan): $\tilde{\nu} = 2076$ (s), 2039 (s), 2035 (m), 2026 (vs), 2001 (m), 1999 (m), 1993 (w), 1983 (m), 1979 (m), 1976 (m), 1933 (m), 1929 (m), 1880 (m), 1868 (m) cm^{-1} ; ¹ H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.82$ (CH_3 , ${}^5J_{\text{HF}} = 2.4$ Hz), 4.99 (C_5H_5 , $J_{\text{PH}} \approx 2$ Hz); ¹⁹ F-NMR (CD_2Cl_2 , CFCl_3 als ext. Standard): $\delta = -64.9$ (${}^3J_{\text{PF}} = 17.7$, ${}^5J_{\text{HF}} = 2.4$ Hz), -101.6 (${}^2J_{\text{PF}} = 30.5$ Hz, ${}^4J_{\text{PF}} = 3.1$ Hz); ³¹ P-NMR (CD_2Cl_2 , H_3PO_4 als ext. Standard): $\delta = 116$ (br); MS (80 eV): m/z 730 (M^+), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülparks: ber. 729.7721, gef. 729.7726
5c: IR (<i>n</i> -Pentan): $\tilde{\nu} = 2074$ (s), 2038 (s), 2023 (vs), 1996 (m), 1979 (m), 1961 (w), 1913 (m), 1876 (m), 1863 (m) cm^{-1} ; ¹ H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.76$ (CH_3 , ${}^5J_{\text{HF}} = 2.4$ Hz), 2.03 (Cp^*); ¹⁹ F-NMR (CD_2Cl_2 , CFCl_3 als ext. Standard): $\delta = -65.7$ (${}^3J_{\text{PF}} = 21.4$, ${}^5J_{\text{HF}} = 2.4$ Hz), -96.6 (${}^2J_{\text{PF}} = 29.9$ Hz, ${}^4J_{\text{PF}} = 3.1$ Hz); ³¹ P-NMR (CD_2Cl_2 , H_3PO_4 als ext. Standard): $\delta = 110$ (br); MS (80 eV): m/z 800 (M^+), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülparks: ber. 799.8504, gef. 799.8516