

riert werden kann<sup>[3]</sup>. Da das Hydrid die C-7-Carbonylgruppe von der der Methylgruppe gegenüberliegenden Seite angreift<sup>[4]</sup>, 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<sup>[5]</sup>. 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  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) bei  $-78^\circ\text{C}$  berichtet<sup>[4]</sup>. Ein noch aufwendigeres Verfahren ist die  $\text{MnO}_2$ -Oxidation von 2b, hergestellt durch Reduktion von *rac*-1<sup>[6]</sup>. Auch die oben erwähnte biologische Reduktion ist kompliziert<sup>[5]</sup>.

Die analoge Festkörperreduktion eines 1:1-Einschlüßkomplexes<sup>[3]</sup> aus (*R*)-3 und (*R,R*)-5 mit  $\text{NaBH}_4$  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))<sup>[7]</sup>.

Ein 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. Sondeheimer, 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\*\*

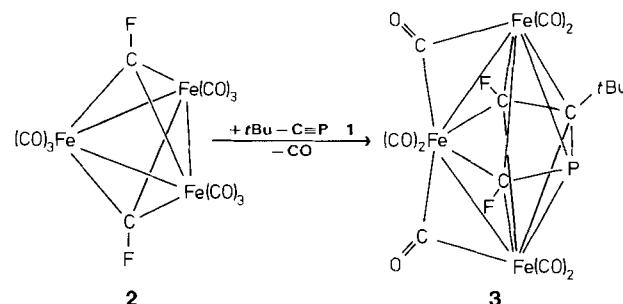
Von Dieter Lentz\* und Heike Michael

Die Koordinationschemie des Phosphaalkins  $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$  1<sup>[1]</sup> wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht<sup>[2]</sup>. Auch über dessen Cyclodi- und -trimerisierungen<sup>[3]</sup>, [2+2]-, [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionen<sup>[4]</sup>, Dimerisierung unter CO-Insertion<sup>[5]</sup> sowie Reaktion mit einem Fischer-Carben-Complex<sup>[6]</sup> wurde kürzlich berichtet.

Bei unseren Untersuchungen zur Reaktivität von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\text{CF})_2]$  2<sup>[7]</sup> gegenüber Alkinen<sup>[8]</sup> 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  $t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$ .



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

Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[9]</sup> 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  $t\text{Bu}$ -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<sup>[10]</sup>, die für 16 Skelettelektronen eine *closos*-Struktur vorhersagen. Ein Kohlenstoffanalogen von 3,  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{Fe}(\text{CpH})_4]$ , wurde bereits 1959 von Hübel et al. synthetisiert<sup>[11a]</sup> und später auch strukturell charakterisiert<sup>[11b]</sup>.

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  $\text{L}_n\text{M}$ -Fragment von 4 koordiniert. Dies äußert sich in einer deutlichen Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz (Tabelle 1).

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

- 3: IR (*n*-Pentan):  $\bar{\nu} = 2078$  (s), 2033 (vs), 1994 (s), 1877 (m), 1861 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$  als ext. Standard):  $\delta = -68.7$  ( $^3J_{\text{PF}} = 24$  Hz),  $-99.5$  ( $^2J_{\text{PF}} = 61$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als ext. Standard):  $\delta = 2.9$  (dd); MS (80 eV):  $m/z$  554 ( $M^+$ ), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 553.8051, gef. 553.8046
- 5a: IR (*n*-Pentan):  $\bar{\nu} = 2071$  (w), 2038 (w), 2010 (w), 1986 (vs), 1956 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CFCl}_3$  als ext. Standard):  $\delta = -67.6$  ( $^3J_{\text{PF}} = 17$  Hz),  $-100.4$  ( $^2J_{\text{PF}} = 34$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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 (*n*-Hexan):  $\bar{\nu} = 2076$  (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)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.82$  ( $\text{CH}_3$ ),  $^5J_{\text{HF}} = 2.4$  Hz, 4.99 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ),  $J_{\text{PH}} \approx 2$  Hz;  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  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);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als ext. Standard):  $\delta = 116$  (br); MS (80 eV):  $m/z$  730 ( $M^+$ ), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 729.7721, gef. 729.7726
- 5c: IR (*n*-Pentan):  $\bar{\nu} = 2074$  (s), 2038 (s), 2023 (vs), 1996 (m), 1979 (m), 1961 (w), 1913 (m), 1876 (m), 1863 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.76$  ( $\text{CH}_3$ ,  $^5J_{\text{HF}} = 2.4$  Hz), 2.03 ( $\text{Cp}^*$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  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);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als ext. Standard):  $\delta = 110$  (br); MS (80 eV):  $m/z$  800 ( $M^+$ ), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 799.8504, gef. 799.8516

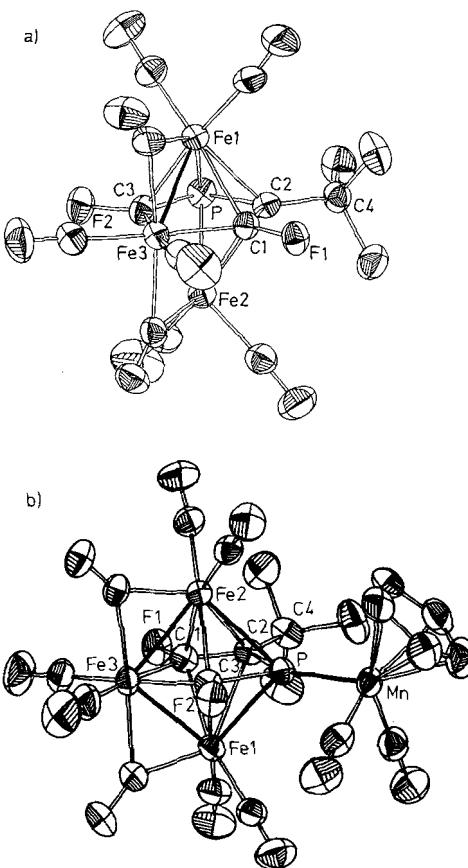
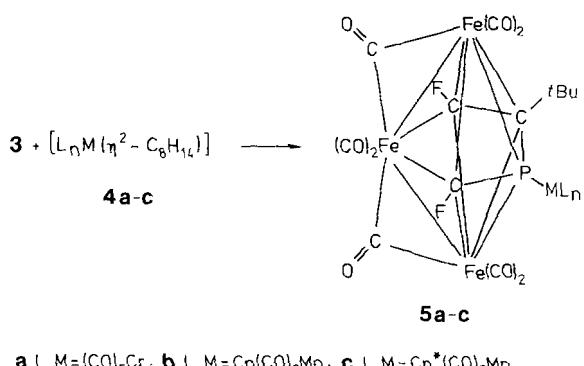


Abb. 1. a) Struktur von 3 im Kristall. b) Struktur von 5b im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] in 3/5a: Fe2-Fe3 245.13(7)/245.3(1), Fe1-Fe3 245.35(6)/245.9(1), Fe3-C1 199.9(4)/200.4(4), Fe3-C3 196.9(3)/196.1(5), Fe2-C1 212.4(4)/212.1(5), Fe2-C3 209.7(4)/208.9(5), Fe2-C2 230.0(4)/226.7(4), Fe2-P 242.9(1)/244.5(2), Fe1-C1 215.1(4)/211.6(5), Fe1-C3 209.7(4)/210.7(4), Fe1-C2 224.2(4)/229.9(4), Fe1-P 241.8(2)/241.6(2), C1-C2 143.4(5)/143.4(6), C1-F1 137.9(4)/138.2(5), C3-P 180.8(4)/180.1(5), C3-F2 138.5(4)/139.0(5), C2-P 180.2(3)/181.1(4), C2-C4 155.0(5)/155.7(6), Fe-CO<sub>term</sub> 178.1(4)-181.8(4)/177.2(5)-180.8(5), Fe3- $\mu$ -CO 205.5(5), 205.9(4)/203.5(5), 207.2(5), Fe2- $\mu$ -CO 188.7(4)/189.2(5), Fe1- $\mu$ -CO 188.4(4)/187.6(5), Mn-P —/217.2(2), Mn-CO —/178.0(5), 178.5(5), Mn-C<sub>2</sub>P —/213.1(6)-215.2(6); Fe2-Fe3-Fe1 87.48(3)/87.48(4), C1-Fe3-C3 77.8(2)/76.7(2), Fe3-C1-C2 127.5(3)/129.3(3), C1-C2-P 114.7(3)/112.7(3), C2-P-C3 91.3(2)/91.5(2), P-C3-Fe3 128.7(2)/129.6(3), Fe2-P-Fe1 88.79(4)/88.64(5), Mn-P-C2 —/141.8(2), Mn-P-C3 —/126.6(2), Mn-P-Fe1 —/130.97(6), Mn-P-Fe2 —/137.54(6), P-Mn-CO —/91.1(2), 93.6(2).

und in einer Abnahme der Fluor-Phosphor-Kopplungen.

Die Kristallstrukturanalyse von 5b<sup>[9]</sup> ergab, daß das Clustergerüst durch die Koordination an das Cp(CO)<sub>2</sub>Mn-Fragment nur unwesentlich verändert wird (Abb. 1b). Die Differenzen in den Bindungslängen und -winkeln von 3 und 5b sind durchweg sehr klein. Auch in 5b ist der Fe-C-P-C-C-Ring eben (max. Abweichung: C3 2.5 pm) und



a.  $L_nM = (CO)_5Cr$ ; b.  $L_nM = Cp(CO)_2Mn$ ; c.  $L_nM = Cp^*(CO)_2Mn$

liegen die Ringsubstituenten in der Ringebene (max. Abweichung: Mn 12 pm).

### Arbeitsvorschriften

3: 120 mg (1.2 mmol) 1 und 300 mg (0.62 mmol) 2 werden in einem 250 mL-Photoreaktor unter Argon in 250 mL *n*-Pantan gelöst und 30 min mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe (Philips HPK 125 W, Pyrexglasfilter) bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über eine dünne Schicht Kieselgel (Woelm 63-200  $\mu$ m) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird in möglichst wenig *n*-Pantan gelöst und bei  $-20^\circ C$  kristallisiert. Ausbeute: 220 mg (64% bezogen auf 2) tiefgrüne Kristalle,  $F_p = 142-143^\circ C$ .

5a: 30 mg (0.06 mmol) 3 und 37 mg (0.12 mmol) 4a werden in 20 mL *n*-Pantan 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über eine dünne Schicht Kieselgel (Woelm 63-200  $\mu$ m) filtriert. Die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen werden mit Pantan eluiert. 5a wird mit Dichlormethan eluiert. Die Lösung wird mit 50 mL *n*-Hexan versetzt und am Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Kristallisation bei  $-78^\circ C$  ergibt 13 mg (30% bezogen auf 3) 5a als grüngelbe Kristalle, Zers.  $> 70^\circ C$ .

5b: 112 mg (0.2 mmol) 3 und 58 mg (0.2 mmol) 4b werden in 50 mL *n*-Hexan gelöst und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird über eine dünne Schicht Kieselgel (Woelm 63-200  $\mu$ m) filtriert. Die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen werden mit Hexan eluiert. 5b wird mit Dichlormethan eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird in *n*-Pantan gelöst und bei  $-20^\circ C$  kristallisiert. Ausbeute: 57 mg (40%) tiefgrüne Kristalle,  $F_p = 138-139^\circ C$ .

5c: entsprechend 5b, Ausbeute: 26 mg (18%) tiefgrüne Kristalle,  $F_p = 162-163^\circ C$ .

Eingegangen am 9. September 1988 [Z 2961]

- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; Übersicht: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem. 100* (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484.
- [2] O. J. Scherer, *Angew. Chem. 97* (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924, zit. Lit.; M. L. Ziegler, R. Balles, B. Nuber, G. Becker, H. Schmidt, B. Kanellakopulos, B. Powietzka, *ibid.* 99 (1987) 929 bzw. 26 (1987) 900; S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 341 (1987) 457.
- [3] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem. 98* (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737; A. R. Barron, A. F. Cowley, *Angew. Chem. 99* (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 907; R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *ibid.* 99 (1987) 957 bzw. 26 (1987) 908; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 323 (1987) C35; M. Driess, D. Hu, H. Pritzlow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz, W. Rösch, *ibid.* 334 (1987) C35; P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 637.
- [4] W. Rösch, H. Richter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1809; W. Rösch, U. Hess, M. Regitz, *ibid.* 120 (1987) 1645 und frühere Arbeiten dieser Reihe; A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem. 100* (1988) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 838.
- [5] A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, *Angew. Chem. 100* (1988) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 837.
- [6] K. H. Dötz, A. Tirilomis, K. Harms, M. Regitz, U. Annen, *Angew. Chem. 100* (1988) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 713.
- [7] D. Lenz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem. 97* (1985) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 119.
- [8] D. Lenz, H. Michael, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1413 sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] 3:  $P_2/n$ ,  $a = 1242.1(2)$ ,  $b = 1877.2(3)$ ,  $c = 864.1(2)$  pm,  $\beta = 109.95(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.94$  g cm $^{-3}$ ;  $R = 0.026$  ( $M_{0K_a} = 71.069$  pm, 3356 Reflexe, davon 3044 mit  $I > 2\sigma(I)$ , anisotrope Temperaturfaktoren für Fe, P, F, C; H-Atome isotrop; 299 verfeinerte Parameter). — 5b:  $P_2/c$ ,  $a = 967.3(3)$ ,  $b = 1459.2(4)$ ,  $c = 1851.9(5)$  pm,  $\beta = 90.20(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.85$  g cm $^{-3}$ ;  $R = 0.035$  ( $M_{0K_a} = 71.069$  pm, 4607 Reflexe, davon 3962 mit  $I > 2\sigma(I)$ , anisotrope Temperaturfaktoren für Fe, Mn, P, F, C; H-Atome isotrop; 409 verfeinerte Parameter, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS von D. Stuart und N. Walker [12]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53426, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden).
- [10] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [11] a) W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10 (1959) 250; b) R. P. Dodge, V. Schomaker, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 274; A. A. Hock, O. S. Mills, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 139.
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.