

riert werden kann^[3]. Da das Hydrid die C-7-Carbonylgruppe von der 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 Diastereomerenmischung.

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 *rac*-**2b**, hergestellt durch Reduktion von *rac*-**1**^[6]. Auch die oben erwähnte biologische Reduktion ist kompliziert^[5].

Die analoge Festkörperreduktion eines 1:1-Einschlußkomplexes^[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. Kiyoshige, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 958.
- [2] Einige Alkohol-Wirtverbindungen, z. B. **5**, komplexieren zahlreiche Gastverbindungen und bilden kristalline Einschlußkomplexe 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 Phosphaerracyclopentadien-Einheit durch Kupplung eines Phosphaalkins an zwei Fluormethylidin-Liganden**

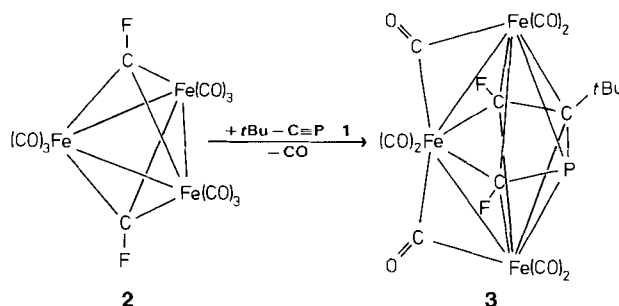
Von Dieter Lentz* und Heike Michael

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 [Fe₃(CO)₉(μ₃-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 Phosphaerraheterocyclus 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 (Pentacarbonyl-eisen) 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 Fluorsubstituenten 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 *closo*-Struktur vorhersagen. Ein Kohlenstoffanalogon von **3**, [Fe₂(CO)₈[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** (Cp* = C₅Me₅) 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**.

<p>3: IR (<i>n</i>-Pentan): $\bar{\nu}=2078$ (s), 2033 (vs), 1994 (s), 1877 (m), 1861 (m) cm⁻¹; ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ als ext. Standard): $\delta=-68.7$ (³J_{PF}=24 Hz), -99.5 (²J_{PF}=61 Hz); ³¹P-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ als ext. Standard): $\delta=2.9$ (dd); MS (80 eV): <i>m/z</i> 554 (<i>M</i>⁺), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 553.8051, gef. 553.8046</p> <p>5a: IR (<i>n</i>-Pentan): $\bar{\nu}=2071$ (w), 2038 (w), 2010 (w), 1986 (vs), 1956 (m) cm⁻¹; ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ als ext. Standard): $\delta=-67.6$ (³J_{PF}=17 Hz), -100.4 (²J_{PF}=34 Hz); ³¹P-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ als ext. Standard): $\delta=74.0$ (dd); MS (80 eV): <i>m/z</i> 746 (<i>M</i>⁺), sukzessive CO-Abspaltung und kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Peaks <i>M</i>⁺-CO: ber. 717.7253, gef. 717.7224</p> <p>5b: IR (<i>n</i>-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) cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta=1.82$ (CH₃, ³J_{HF}=2.4 Hz), 4.99 (C₅H₅, ²J_{PH}≈2 Hz); ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, CFCl₃ als ext. Standard): $\delta=-64.9$ (³J_{PF}=17.7, ⁵J_{HF}=2.4 Hz), -101.6 (²J_{PF}=30.5 Hz, ⁴J_{FF}=3.1 Hz); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, H₃PO₄ als ext. Standard): $\delta=116$ (br); MS (80 eV): <i>m/z</i> 730 (<i>M</i>⁺), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 729.7721, gef. 729.7726</p> <p>5c: IR (<i>n</i>-Pentan): $\bar{\nu}=2074$ (s), 2038 (s), 2023 (vs), 1996 (m), 1979 (m), 1961 (w), 1913 (m), 1876 (m), 1863 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta=1.76$ (CH₃, ³J_{HF}=2.4 Hz), 2.03 (Cp*), ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, CFCl₃ als ext. Standard): $\delta=-65.7$ (³J_{PF}=21.4, ⁵J_{HF}=2.4 Hz), -96.6 (²J_{PF}=29.9 Hz, ⁴J_{FF}=3.1 Hz); ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, H₃PO₄ als ext. Standard): $\delta=110$ (br); MS (80 eV): <i>m/z</i> 800 (<i>M</i>⁺), sukzessive CO-Abspaltung und weitere kleinere Fragment-Ionen; Hochauflösung des Molekülpeaks: ber. 799.8504, gef. 799.8516</p>

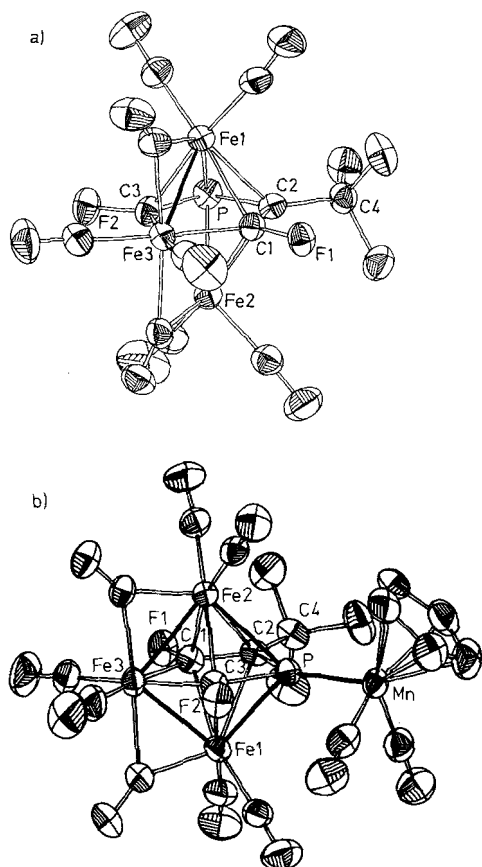
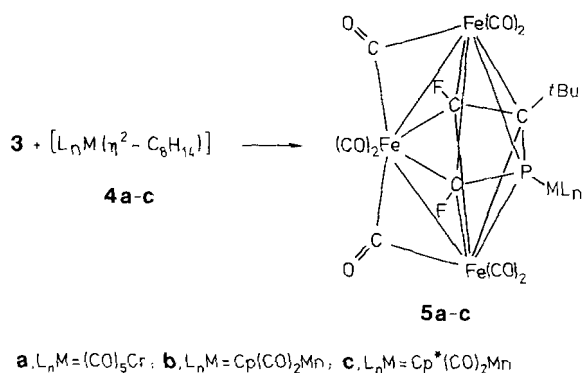


Abb. 1. a) Struktur von **3** im Kristall. b) Struktur von **5b** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] in **3/5a**: Fe2-Fe3 245.13(7)/245.3(1), Fe1-Fe3 245.35(6)/245.9(1), Fe3-C1 199.9(4)/200.4(4), Fe3-C3 196.9(3)/196.1(5), Fe2-C1 212.4(4)/212.1(5), Fe2-C3 209.7(4)/208.9(5), Fe2-C2 230.0(4)/226.7(4), 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_{term} 178.1(4)-181.8(4)/177.2(5)-180.8(5), Fe3-μ-CO 205.5(5), 205.9(4)/203.5(5), 207.2(5), Fe2-μ-CO 188.7(4)/189.2(5), Fe1-μ-CO 188.4(4)/187.6(5), Mn-P -/217.2(2), Mn-CO -/178.0(5), 178.5(5), Mn-C_{cp} -/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**^[9] ergab, daß das Clustergerüst durch die Koordination an das Cp(CO)₂Mn-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



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*-Pentan gelöst und 30 min mit einer Quecksilberhochdruckdampfampe (Philipps HPK 125 W, Pyrexglasfilter) bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über eine dünne Schicht Kieselgel (Woelm 63-200 μm) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird in möglichst wenig *n*-Pentan gelöst und bei -20°C kristallisiert. Ausbeute: 220 mg (64% bezogen auf **2**) tiefgrüne Kristalle, Fp = 142-143°C.

5a: 30 mg (0.06 mmol) **3** und 37 mg (0.12 mmol) **4a** werden in 20 mL *n*-Pentan 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über eine dünne Schicht Kieselgel (Woelm 63-200 μm) filtriert. Die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen werden mit Pentan eluiert. **5a** wird mit Dichlormethan eluiert. Die Lösung wird mit 50 mL *n*-Hexan versetzt und am Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Kristallisation bei -78°C ergibt 13 mg (30% bezogen auf **3**) **5a** als grüngelbe Kristalle, Zers. > 70°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 μm) filtriert. Die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen werden mit Hexan eluiert. **5b** wird mit Dichlormethan eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird in *n*-Pentan gelöst und bei -20°C kristallisiert. Ausbeute: 57 mg (40%) tiefgrüne Kristalle, Fp = 138-139°C.

5c: entsprechend **5b**, Ausbeute: 26 mg (18%) tiefgrüne Kristalle, Fp = 162-163°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. Pritzkow, H. Schäufler, U. Zenneke, 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. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* 97 (1985) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 119.
- [8] D. Lentz, H. Michael, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1413 sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] **3**: P₂/n, a = 1242.1(2), b = 1877.2(3), c = 864.1(2) pm, β = 109.95(2)°, Z = 4, ρ_{ber} = 1.94 g cm⁻³; R = 0.026 (MoKα = 71.069 pm, 3356 Reflexe, davon 3044 mit I > 2σ(I), anisotrope Temperaturfaktoren für Fe, P, F, C; H-Atome isotrop; 299 verfeinerte Parameter). - **5b**: P₂/c, a = 967.3(3), b = 1459.2(4), c = 1851.9(5) pm, β = 90.20(3)°, Z = 4, ρ_{ber} = 1.85 g cm⁻³; R = 0.035 (MoKα = 71.069 pm, 4607 Reflexe, davon 3962 mit I > 2σ(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-53 426, 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.