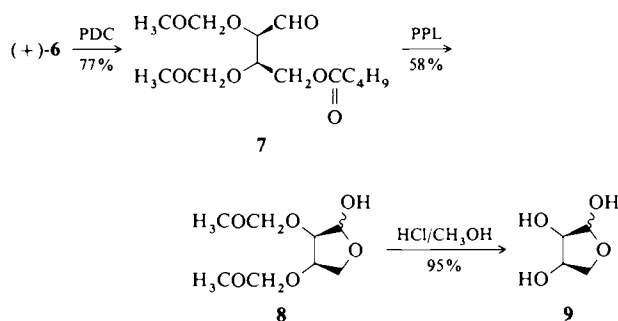


entstand mit HCl/Methanol D-(–)-Erythrose, die sich im Drehwert, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und in der DC-Retentionszeit (Mischchromatogramm) von authentischem Material nicht unterschied. Der *ee*-Wert von (+)-6 wurde über den diastereoisomeren Mosher-Ester bestimmt<sup>[11]</sup>.



### Arbeitsvorschriften

Alle Versuche wurden im 10 mmol-Maßstab durchgeführt.

**Enzymatische Hydrolysen:** In 30 mL 0.1 N Phosphatpuffer (pH = 7.0) werden 10 mmol des Diesters **2**,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ , gelöst, emulgiert oder suspendiert. Anschließend werden 500 U des Enzyms zugegeben. Während der Reaktion werden Temperatur (Thermostat) und pH-Wert (Autotitrator, 1.00 N NaOH) konstant gehalten. Die Reaktionsmischung wird aufgearbeitet, wenn die Reaktion zum Stillstand gekommen ist, d. h. keine Natronlauge mehr zutitriert wird. Zunächst wird mit NaCl gesättigt und bei pH = 7.0 12 h kontinuierlich in Ether extrahiert, um etwa vorhandenen Diester **2** zu entfernen. Anschließend extrahiert man bei pH = 4.0 (Autotitrator, 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kontinuierlich den Halbest. Die organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und von Ether befreit. Das Produkt kann ohne zusätzliche Reinigung für weitere Reaktionen verwendet werden.

(+)-6: Eine Mischung aus 2.10 g Diol **3**,  $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ , 12 mL 2,2,2-Trichlorethyldecanoat und 2.0 g PPL in 100 mL wasserfreiem THF wird bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß 5 d gerührt. Anschließend wird das Enzym abfiltriert und die klare Lösung von THF befreit. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie aufgetrennt (Kieselgel 60; Laufmittel: 1. Petrol-ether/Ether/Triethylamin 200:100:1; 2. Ether/Triethylamin 200:1). Ausbeute: 3.27 g (90 %).

Eingegangen am 30. Juli,  
veränderte Fassung am 24. Oktober 1990 [Z 4100]

- [1] D. Seebach, E. Hungerbühler in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods*, Vol. 2, Wiley, New York 1980, S. 91; D. Seebach, H. O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPrez, V. Ehrig, W. Lauger, C. Nüssler, H. A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 301; G. Adam, D. Seebach, *Synthesis* 1988, 373; H. J. Bestmann, T. Moenius, *Angew. Chem.* 98 (1986) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 994; H. J. Bestmann, D. Roth, *ibid.* 102 (1990) 95 bzw. 29 (1990) 90.
- [2] M. Marckwald, L. Karczag, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42 (1909) 1518.
- [3] C. Tamm, P. Mohr, S. Waespe-Sarcevic, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2501.
- [4] Über die Asymmetrisierung von anderen *meso*-Verbindungen mit Enzymen vgl. [3] und J. B. Jones, J. J. Iacovac, *Org. Synth.* 63 (1985) 10; M. Kunihara, K. Kamiyama, S. Kobayashi, M. Ohno, *Tetrahedron. Lett.* 26 (1985) 5831; G. M. Whitesides, C. H. Wong, *Angew. Chem.* 97 (1985) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 617.
- [5] B. Zerner, D. J. Horgan, J. K. Storps, E. C. Webb, *Biochemistry* 8 (1969) 2000; D. Seebach, M. Eberle, *Chimia* 1986, 315.
- [6] Die Ergebnisse mit der teureren gereinigten Schweineleber-Esterase (PLE) brachten keine Vorteile. Über enzymatische Reaktionen mit PLE vgl. M. Ohno, M. Otsuka, *Org. React.* 37 (1989) 1.
- [7] (+)-4:  $\text{Fp} = 55^\circ$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760, 1730 \text{ cm}^{-1}$  (CO);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.54, 3.57$  (2s, H,  $\text{CHOCH}_3$ ), 3.80 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.28 (AB,  $J_1 = 13.7 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 3.0 \text{ Hz}$ , 2H, CH), 9.61 (s, 1H, COOH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (25.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.2$  ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 59.3, 59.5 ( $\text{CHOCH}_3$ ), 81.2 (CH), 168.9 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 172.4 (COOH); MS:  $m/z$  192 ( $M^+$ );  $[\alpha]_D = +6.25$  ( $c = 7.2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).
- [8] K. Freudenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 66 (1933) 177; J. H. Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 5475, 5483, 5493; K. Freudenberg, F. Brauns, H. Siegel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56 (1923) 193; K. Freudenberg, L. Markert, *ibid.* 58 (1925) 1753; K. Freudenberg, *Monatsh. Chem.* 85 (1954) 537; D. H. R. Barton, W. Klyne, *Chem. Ind. (London)* 1948, 755.

[9] H. J. Kleiner, H. Wissmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 133.

[10] (+)-6: Öl (chromatographisch gereinigt an Kieselgel 60, eluiert mit Petrol-ether/Ether 2:1); IR:  $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$  (CO);  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.00–1.90 (m, 14H,  $(\text{CH}_2)_9$ ), 2.35 (t, 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 3.20 (s, OH), 3.40 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.60–4.60 (m, 6H,  $\text{CHCH}_2$ ), 4.75 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (25.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.9, 22.5, 24.7, 29.1, 29.2, 31.7, 34.0$  ( $\text{C}_9\text{H}_{19}$ ), 55.6 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 61.7 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 63.1 ( $\text{CH}_2\text{OCO}$ ), 74.5 ( $\text{CHCH}_2\text{OCO}$ ), 79.0 ( $\text{CHCH}_2\text{OH}$ ), 96.2, 96.6, ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 173.4 (CO);  $[\alpha]_D = +19.2$  ( $c = 2.2$ , Methanol).

[11] H. S. Mosher, J. A. Dale, D. L. Dull, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2543.

## Th<sub>6</sub>Br<sub>15</sub>H<sub>7</sub> – Stabilisierung eines Th<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>-Clusters durch sieben Wasserstoffatome

Von Arndt Simon\*, Fred Böttcher und Jeremy Karl Cockcroft

Bei Versuchen zur Darstellung reduzierter Thoriumbromide wurden erstmals Th-Clusterverbindungen erhalten. Ihre Bildung setzt die Gegenwart eines dritten Elements voraus, das in Form interstitieller Atome die Cluster stabilisiert<sup>[1]</sup>. Diese Verbindungen sind einerseits strukturell eng mit entsprechenden Zirkonium-<sup>[2,3]</sup> und Niob-Clustern<sup>[4]</sup> verwandt, andererseits werden aber auch bisher unbekannte Clustertypen gebildet. So liegen Th<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>C und Th<sub>6</sub>Br<sub>15</sub>M mit Th<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>-Clustern vor, die durch ein C- oder M-Atom (M = Mn, Fe, Co, Ni) im Zentrum der oktaedrischen Th<sub>6</sub>-Einheit stabilisiert sind<sup>[5]</sup>. Dagegen bestehen die zentralen Einheiten in Th<sub>12</sub>Br<sub>29</sub>N<sub>6</sub>A<sub>y</sub> (A = Li–Rb, y ≤ 1) aus zwölf dicht gepackten Th-Atomen<sup>[6]</sup>.

In HNb<sub>6</sub>I<sub>11</sub> war vor Jahren erstmals ein interstitielles H-Atom im M<sub>6</sub>-Oktaeder nachgewiesen worden<sup>[7]</sup>. Beim entsprechenden Versuch, den Th<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>-Cluster durch Wasserstoff zu stabilisieren, erhielten wir ein bemerkenswertes Ergebnis. Die Umsetzung von Th und ThBr<sub>4</sub> unter H<sub>2</sub><sup>[8]</sup> führte unter anderem zu schwarzen, kubischen Kristallen, deren Röntgenstrukturuntersuchung<sup>[10]</sup> eine Anordnung der Th- und Br-Atome wie in Nb<sub>6</sub>F<sub>15</sub><sup>[11]</sup> ergab. Th<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>-Cluster sind über Br-Atome vor allen sechs Oktaederspitzen gemäß Th<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>Br<sub>6/2</sub><sup>–a</sup> (über lineare Br<sup>a–a</sup>-Brücken!) miteinander verknüpft. Zwei derartige einander durchdringende Gerüste bilden eine innenzentrierte Struktur. Die Neutronenbeugung an deuteriertem Pulver bestätigte den analytisch ermittelten, überraschend hohen Wasserstoffgehalt der Verbindung<sup>[10]</sup>. Sieben D-Atome<sup>[12]</sup> sind statistisch auf die acht Flächenmitten des Th<sub>6</sub>-Oktaeders verteilt. Wie Abbildung 1 zeigt, liegen die D-Atome nicht im Inneren des Oktaeders, sondern etwa 22 pm vor den Dreiecksflächen. Diese Auslenkung läßt sich leicht mit der elektrostatischen Abstoßung zwischen den hydridartig gebundenen H-Atomen erklären; der D-D-Abstand ist mit 205.0 pm sehr kurz, vergleichbar den angenommenen kürzesten H-H-Abständen in Th<sub>4</sub>H<sub>15</sub><sup>[13]</sup>.

Die zusätzliche Besetzung der Flächenmitten des M<sub>6</sub>-Oktaeders eines M<sub>6</sub>X<sub>12</sub>-Clusters wird in Th<sub>6</sub>Br<sub>15</sub>H<sub>7</sub> erstmals beobachtet; für Systeme mit kondensierten Clustern ist dieser Typ der Besetzung bereits bekannt. In den Verbindungen ZrXH (X = Cl, Br)<sup>[14]</sup> und LnXH<sub>2</sub><sup>[15]</sup> nehmen zwei H-Atome Positionen in gegenüberliegenden Flächen elongierter trigonaler Antiprismen aus M-Atomen ein ( $d_{D-D} = 220 \text{ pm}$  für ZrBrD und 298 pm für TbBrD<sub>2</sub>).

Die Zahl der bindenden Orbitale im Th<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>H<sub>7</sub>-Cluster ist die gleiche wie im hypothetischen leeren Th<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>-Cluster:

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. F. Böttcher, Dr. J. K. Cockcroft  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

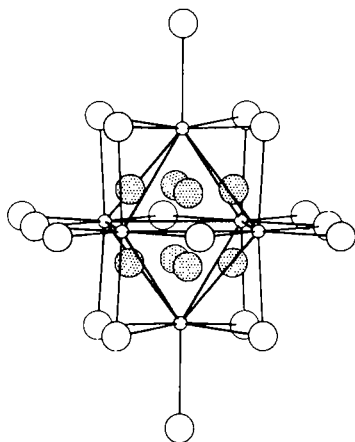


Abb. 1. Metallcluster in  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_7$  (kleine Kreise Th, große offene Kreise Br, schattierte Kreise D mit 7/8 Besetzung). Kürzeste Abstände [pm] aus Neutronenbeugungsdaten:  $d(\text{Th}-\text{Th}) = 386.1(2)$ ,  $d(\text{Th}-\text{D}) = 223.8(2)$ , Oktaederkanten  $d(\text{Th}-\text{Br}) = 294.5(1)$ , Oktaederspitzen  $d(\text{Th}-\text{Br}^{*}) = 295.8(1)$ ,  $d(\text{D}-\text{D}) = 205.0(3)$ . Die D-Atome sind nahezu trigonal planar von Th-Atomen umgeben. Der Th-Th-Abstand ist geringfügig kürzer als in den Verbindungen  $\text{MTh}_6\text{Br}_{15}$ , mit  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  ( $d(\text{Th}-\text{Th}) = 391.8(2)$ ).

Bindende H-Th-Wechselwirkungen führen lediglich zu einer Absenkung einzelner Orbitalenergien; die antibindenden Kombinationen liegen oberhalb der HOMO-LUMO-Lücke. Damit entspricht die Elektronenbilanz für  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$  ( $6 \times 4 - 15 + 7 = 16$ ) genau einer Vollbesetzung aller bindenden Clusterorbitale (zum Vergleich  $\text{Nb}_6\text{F}_{15} \cdot 6 \times 5 - 15 = 15$ ). Die Beschreibung der Metall-Metall-Bindungen im (leeren)  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ -Cluster mit geschlossenen Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen in allen acht Flächen des  $\text{M}_6$ -Oktaeders<sup>[16]</sup> ergibt ein besonders anschauliches Bild für den Bindungsbeitrag der H-Atome. Sieben dieser Mehrzentrenbindungen werden durch die Beimischung der 1s-Funktion des jeweiligen H-Atoms im Zentrum der Bindung und durch das zusätzliche Elektron jedes H-Atoms verstärkt, so daß letztlich sieben Vierzentren-Zweielektronen-Bindungen und eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung vorliegen.

Da die Elektronenbilanz bereits für leere Cluster variiert, z. B.  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{\oplus n}$  mit  $n = 2-4$ , entsprechend 16 bis 14 Elektronen in M-M-bindenden Zuständen<sup>[17]</sup>, und in Clustern mit interstitiellen Atomen weiter gesenkt werden kann, in  $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}\text{B}$  beispielsweise auf 12 Elektronen<sup>[18]</sup>, ist zu erwarten, daß der Wasserstoffgehalt in  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$  variabel ist.

Eingegangen am 3. September 1990 [Z. 4165]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$ , 131104-16-0;  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_7$ , 131130-13-7.

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [2] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 256.
- [3] F. Rogel, J. Zhang, M. W. Payne, J. D. Corbett *Adv. Chem. Ser.* 226 (1990) 379.
- [4] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833.
- [5] F. Böttcher, A. Simon, R. K. Kremer, H. Buchkremer-Hermanns, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] A. Simon, F. Ueno, F. Böttcher, T. Braun, unveröffentlicht.
- [7] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355 (1967) 295.
- [8] *Arbeitsvorschrift*: 708 mg  $\text{ThBr}_4$  und 182 mg  $\text{ThH}_2$  werden in einer verschweißten Ta-Kapsel (durch Quarzglasampulle vor Oxidation geschützt) 3 d auf 1000 °C erhitzt. Anschließend tempert man die ungeöffnete Ta-Kapsel 1 d unter 1 atm  $\text{H}_2$  bei 680 °C. Das Röntgendiagramm des Reaktionsprodukts zeigt die kubische Symmetrie von  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{H}_7$  mit wenigen sehr schwachen Fremddlinien. Die analytische Bestimmung des H-Gehaltes (Verbrennung in  $\text{O}_2$ , Bestimmung als  $\text{H}_2\text{O}$ ) ergibt  $5.5 \leq x \leq 5.7$ . Für die Neutronenbeugung wurde eine Probe b verwendet, die ursprünglich für andere Zwecke präpariert war (4320 mg  $\text{ThBr}_4$ , 687 mg Th, Ta-Kapsel in Quarzglasampulle, 0.5 d auf 1000 °C, drei Wochen 640 °C, anschließend in Ta-Kapsel 3 d bei 680 °C in 1 atm  $\text{D}_2$  getempert). Die Röntgenuntersu-

chung ergab das linienarme Diagramm von  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_x$  neben dem sehr linienreichen (daher schwachen) Diagramm von  $\text{ThBr}_{15}\text{D}_{0.17}$  [9]. Die analytische Bestimmung des D-Gehalts ergibt  $x \approx 5.8$  für den entsprechenden Anteil an  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_x$ .

- [9] F. Böttcher, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1990.
- [10] Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  (Nr. 229);  $Z = 2$ . a) Einkristall (Röntgenstrukturanalyse):  $\text{P}_{21}$ -Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 71.069$  pm;  $a = 1140.7(1)$  pm; 1228 Reflexe, 245 symmetrieunabhängig, 243 mit  $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$ ; Absorptionskorrektur mit  $\psi$ -Scan;  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.041$  (anisotrop);  $\rho_{\text{calc}} = 5.83$  g cm<sup>-3</sup>; x-Parameter: Th(12e) 0.2402(4), Br1(24h) 0.2560(2), Br2(6b) 0.5. b) Pulver (Neutronenbeugung): D1A-Diffraktometer des ILL-Grenoble,  $\lambda = 191.10$  pm; ca. 5 g (Probe b) in Quarzglasrohr;  $a = 1137.61(1)$  pm; Rietveld-Verfeinerung für den  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_x$ -Anteil,  $R_{\text{wp}} = 0.075$ ,  $R_{\text{exp}} = 0.048$ ; x-Parameter: Th 0.2400(1), Br1 0.2582(1), D(16f) 0.0901(2), S.O.F.<sub>D</sub> = 0.88(1) entspricht  $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_{7.0}$ . - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54881, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Schäfer, H. G. Schnering, K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 95.
- [12] Der schwache Diamagnetismus im Temperaturbereich 60–300 K entspricht 7 H-Atomen im Cluster.
- [13] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 393.
- [14] S. D. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Solid State Commun.* 54 (1985) 657.
- [15] H. Mattausch, A. Simon, K. Ziebeck, *J. Less-Common Met.* 113 (1985) 149.
- [16] O. K. Andersen, unveröffentlicht.
- [17] J. H. Espenson, R. E. McCarty, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1063.
- [18] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 64 (1986) 331.

## Synthese, Struktur und Umlagerung von 1,3-Dibora[5]radialenen\*\*

Von Markus Enders, Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Radialenen wird wegen ihrer Reaktivität und Elektronenstruktur vielseitiges Interesse entgegengebracht<sup>[1]</sup>. In jüngster Zeit haben  $\text{Ni}^0$ -katalysierte Oligomerisierungen von Cumulen<sup>[1,2]</sup> einfache Synthesen von [4]- und [6]Radialenen ermöglicht, und über  $(\text{Me}_2\text{C}=\text{CBr})_2\text{CuLi}$  konnte erstmals das Decamethyl[5]radialen 1 erhalten werden<sup>[3]</sup>. Trotz einer Vielzahl von Heteroradialenen existiert bislang nur ein borhaltiges Radialen<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über den Aufbau des 1,3-Dibora[5]radialens 6 aus dem vielseitig verwendbaren Dien 5 (Schema 1). Versuche zur Synthese von 6 analog dem von Maercker et al.<sup>[4]</sup> beschriebenen Weg zu 1,4-Dibora[6]radialen 2 ( $\text{R} = \text{CMe}_3$ ,  $\text{NPh}_2$ ) verliefen ausgehend von 3,4-Dithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien und  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{BClR})_2$  nicht erfolgreich. Wir haben deshalb das Bis(trimethylstannyl)propen 4<sup>[5]</sup> mit 3,4-Bis(dichlorboryl)-2,5-dimethyl-2,4-hexadien 5 umgesetzt und das Dibora[5]radialen 6a in 40 % Ausbeute erhalten. Im gelben, destillierbaren 6a führt die Substitution der Chloratome mit Methylolithium zum hellgelben Octamethylderivat 6b; mit  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  entsteht die mit 1 isoelektronische Bis(dimethylamino)-Verbindung 6c.

Die Konstitution von 6a–c folgt aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1); die Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von 6c zeigt, daß der Fünfring nicht planar, sondern in der Halbsesselform vorliegt (Abb. 1). Die erwarteten Unterschiede in den Abständen der C–C- und B–C-Bindungen im Ring und

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. M. Enders, Dr. A. Krämer, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.