

jedoch die Bildung zweikerniger Komplexe wie in **4** und **5** verhindert. Vielleicht könnte ein sterisch anspruchsvoller hdp-ähnlicher Ligand die Bildung des Oxo-verbrückten Dimers verhindern und zu einem einkernigen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bf})]$ -Komplex führen, der leicht mit  $\text{O}_2$  reagiert und dann unter oxidativer Decarboxylierung der  $\alpha$ -Ketosäure das Substrat oxidiert. Weitere Untersuchungen zur Modellierung von  $\alpha$ -Ketosäure-abhängigen Nicht-Häm-Eisenenzymen werden derzeit durchgeführt.

### Experimentelles

**Warnung! Metallkomplexe mit organischen Liganden und Perchlorat-Ionen neigen zur Explosion.**

**3:** Unter Argon wird eine Lösung von  $\text{H-Me}_2\text{hdp}$  (0.34 g, 1.0 mmol) und  $\text{NEt}_3$  (0.10 g, 1.0 mmol) in MeOH mit  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.36 g, 1.0 mmol) unter Bildung einer hellgelben Lösung versetzt. Durch Zugabe einer Lösung von Na-bf (0.09 g, 0.5 mmol) in Methanol wird ein orangefarbener Feststoff ausgefällt (75% Ausbeute). Für die Kristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle der Zusammensetzung  $3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  wurden durch Gasphasen-Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine MeOH-Lösung von **3** erhalten. Korrekte  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClFeF}_6\text{N}_6\text{O}_{10}$ . **5:**  $\text{H-Me}_2\text{hdp}$  (0.34 g, 1.0 mmol) und  $\text{NEt}_3$  (0.20 g, 2.0 mmol) wurden in 20 mL MeOH gelöst und mit  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in 1–2 mL MeOH versetzt, worauf die Lösung purpurrotblau wurde. Zu dieser Lösung wurde Na-bf (0.09 g, 0.5 mmol) gegeben. Es fiel ein purpurrotblauer Niederschlag aus (60% Ausbeute). Korrekte  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClFeF}_6\text{N}_6\text{O}_{14}$ ; Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z$ : 941  $[M]^+$ .

Eingegangen am 6. Mai 1994 [Z 6904]

- [1] Übersichten: a) M. T. Abbott, S. Udeufriend in *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation* (Hrsg.: O. Hayaishi), Academic Press, New York, **1974**, S. 167–214; b) H. M. Hanauke-Abel, V. Günzler, *J. Theor. Biol.* **1982**, *94*, 421–455; c) K. I. Kivirikko, R. Myllylä, T. Pihlajaniemi in *Post-Translation Modifications of Proteins* (Hrsg.: J. J. Harding, M. J. C. Crabbe), CRC, Boca Raton, FL, **1992**, S. 1–51.
- [2] a) J. Denum, S. Lindstedt, M. Rundgren, *Oxidases Relat. Redox Syst. Proc. Int. Symp.* **3rd** 1979, **1982**, 519–542; b) R. A. Pascal, Jr., M. A. Oliver, Y.-C. J. Chen, *Biochemistry* **1985**, *24*, 3158–3165.
- [3] U. Rütschi, B. Odelhög, S. Lindstedt, J. Barros-Söderling, B. Persson, H. Jörnvall, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *205*, 459–466.
- [4] S. Lindstedt, M. Rundgren, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 11922–11931.
- [5] F. C. Bradley, S. Lindstedt, J. D. Lipscomb, L. Que, Jr., A. L. Roe, M. Rundgren, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 11693–11696.
- [6] a) R. Myllylä, V. Günzler, K. I. Kivirikko, D. D. Kaska, *Biochem. J.* **1992**, *286*, 923–927; b) U. Rütschi, A. Döllsen, P. Sahlin, G. Stenman, L. Rymo, S. Lindstedt, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *213*, 1081–1089.
- [7] a) Y.-M. Chiou, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7567–7568; b) *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *51*, 127.
- [8] D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8085–8092.
- [9] Kristallstrukturdaten von **3**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 11.177(6)$ ,  $b = 16.93(1)$ ,  $c = 26.360(7)$  Å,  $\beta = 95.22(3)^\circ$ ,  $V = 4968(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . 4464 unabhängige Reflexe mit  $I(\text{obs}) > 2.00 \sigma(I)$  bis  $2\theta_{\text{max}} = 48.0^\circ$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = -101^\circ\text{C}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden.  $R = 0.070$ ,  $R_w = 0.065$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] a) B. S. Synder, G. S. Patterson, A. J. Abrahamson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5214–5223; b) A. Stassinopoulos, G. Schulte, G. C. Papaefthymiou, J. P. Caradonna, *ibid.* **1991**, *113*, 8686–8697; c) A. Gerli, K. S. Hagen, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4673–4676; d) C. L. Spiro, S. L. Lambert, T. J. Smith, E. N. Duesler, R. R. Gagné, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1981**, *20*, 1229–1237; e) N. Kitajima, N. Tamura, M. Tanaka, Y. Morooka, *ibid.* **1992**, *31*, 3342–3343.
- [11] a) K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823–832; b) S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *ibid.* **1987**, *109*, 3337–3348; c) M. Mikuriya, Y. Kakuta, K. Kawano, T. Tokii, *Chem. Lett.* **1991**, 2031–2034; d) B. F. Anderson, J. Webb, D. A. Buckingham, G. B. Robertson, *J. Inorg. Biochem.* **1982**, *16*, 21–32.
- [12] a) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153–1172, zit. Lit.; b) I. S. Bashkin, A. R. Schake, J. B. Vincent, H.-R. Chang, Q. Li, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 700–702; c) U. Bossek, M. Saher, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *ibid.* **1992**, 1780–1782; d) S. Pal, J. W. Gohdes, W. C. A. Wilisch, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 713–716.
- [13] S. Yan, L. Que, Jr., L. F. Taylor, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5222–5224.

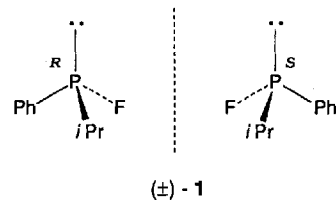
- [14] **4:** FAB-MS:  $m/z$  (%): 913 (23)  $[[^{16}\text{O}_2]M]^+$ , 915 (77)  $[[^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}]M]$ . **5:** FAB-MS:  $m/z$  (%): 941 (3)  $[[^{16}\text{O}_2]M]^+$ , 943 (28)  $[[^{16}\text{O}, ^{18}\text{O}]M]$ , 945 (69)  $[[^{18}\text{O}_2]M]$ . Das zweite  $^{18}\text{O}$ -Atom in **5** stammt vermutlich vom Einbau von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in die Carbonylgruppe des bf-Liganden.
- [15] L. Latos-Grazynski, R.-J. Cheng, G. N. La Mar, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5992–6000.
- [16] a) W. B. Tolman, S. Liu, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 152–164; b) S. Ménage, Y. Zang, M. P. Hendrich, L. Que, Jr., *ibid.* **1992**, *114*, 7786–7792.
- [17] J. W. Pyrz, A. L. Roe, L. J. Stern, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 614–620.

## Erste Enantiomerentrennung eines freien P-chiralen Fluorophosphans

Michael Pabel, Anthony C. Willis und S. Bruce Wild\*

Professor Ekkehard Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet

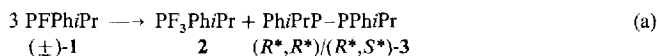
Nach der ersten Enantiomerentrennung eines acyclischen tertiären Phosphans im Jahre 1961<sup>[1]</sup> erhob sich die Frage, ob sich auch andere einfache Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, insbesondere Halogenphosphane des Typs  $\text{PXR}^1\text{R}^2$ , welche in optisch aktiver Form wertvolle Zwischenstufen für Synthesen sind, für eine Enantiomerentrennung eignen. Aus Berechnungen der Energiebarriere für die pyramidale Inversion derartiger Verbindungen geht hervor, daß die Konfigurationsstabilität am Phosphor durch Einführung elektronegativer Substituenten wie Chlor- und vor allem Fluoratomen erhöht wird<sup>[2]</sup>. Trotzdem blieben erste Versuche zur Darstellung optisch aktiver Fluor- und Chlorphosphane aus optisch aktiven Verbindungen des Typs  $\text{P}(\text{NR}_2)\text{R}^1\text{R}^2$  durch Abspaltung der Aminogruppe mit Acylhalogeniden, Chlorwasserstoff oder Trichlorphosphan ohne Erfolg<sup>[3]</sup>. 1992 wurde ein Verfahren beschrieben, bei dem  $(S)-(-)-[\text{P}(\text{SMe})\text{Cl}(\text{BuPh})]\text{CF}_3\text{SO}_3$  von 63% optischer Reinheit mit Tris(dimethylamino)phosphan bei  $-70^\circ\text{C}$  zu  $(S)-(+)-\text{PCl}(\text{BuPh})$  von 49.4% optischer Reinheit vor der weiteren Reinigung entschweifelt werden kann<sup>[4]</sup>. Das Chlorphosphan verlor seine optische Aktivität binnen 20 h in der Polarimeterzelle.  $(\pm)\text{-PClMePh}$  oder  $(\pm)\text{-AsFMePh}$  sind als Liganden in bestimmten Eisen(II)-Komplexen in die Enantiomere trennbar, doch können diese halogenhaltigen Liganden nicht aus den Metallkomplexen abgespalten werden<sup>[5]</sup>. Hier berichten wir, daß sich  $(\pm)\text{-I}$ , leicht durch Trennung von Diastereomeren bestimmter optisch aktiver Palladium(II)-Komplexe des Phosphans in die Enantiomere trennen läßt und freies  $(S_P)-(-)\text{-I}$  in optisch reiner Form aus dem schwerer löslichen Diastereomer gewonnen werden kann.



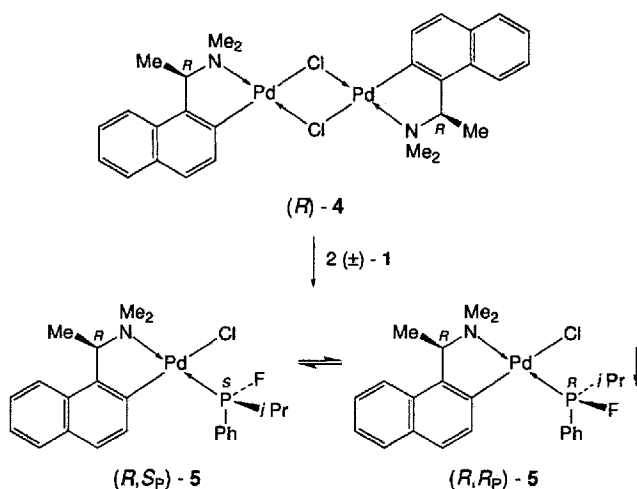
$(\pm)\text{-I}$  wurde in Anlehnung an die Darstellung von  $\text{PF}(\text{Bu})_2$ <sup>[6]</sup> nach Erhitzen einer Mischung aus  $(\pm)\text{-PClPh}(\text{Pr})$ <sup>[7]</sup> und Natriumfluorid in Sulfolan und Destillation in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage in 55% Ausbeute isoliert. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung

[\*] Dr. S. B. Wild, Dr. M. Pabel, Dr. A. C. Willis  
Research School of Chemistry, Institute of Advanced Studies  
Australian National University  
Canberra, ACT 0200 (Australia)  
Telefax: Int. +6/249-0750

des frisch aufgetauten Destillats in Benzol bei 25 °C zeigte 86 % ( $\pm$ )-1 zusammen mit geringen Verunreinigungen einschließlich des Disproportionierungsprodukts 2 [Gl. (a)]. Eine Probe von reinem ( $\pm$ )-1 war bei 25 °C nach 16 h zu 2 und ( $R^*$ , $R^*$ )/( $R^*$ , $S^*$ )-3 disproportioniert. ( $\pm$ )-1 ist somit beträchtlich weniger stabil als  $\text{PFrBu}_2$ , das selbst in Gegenwart von Natriumfluorid-



spuren nach 100 h Erhitzen auf 150 °C keine Anzeichen von Zersetzung erkennen ließ<sup>[6]</sup>. Bemerkenswert ist jedoch, daß sich die Redoxdisproportionierung von ( $\pm$ )-1 durch Verdünnen mit Benzol entscheidend verlangsamten läßt<sup>[8]</sup>. Die Reaktion von 2 Äquiv. ( $\pm$ )-1 mit ( $R$ )-4 in Dichlormethan führte zu annähernd gleichen Anteilen der diastereomeren Komplexe ( $R$ , $R_p$ )- und ( $R$ , $S_p$ )-5 (Schema 1). Diese ergeben im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spek-



Schema 1.

trum ein scharfes Dublett bei  $\delta=185.14$  ( $^1J(\text{P},\text{F})=927.8$  Hz) bzw. ein breites Dublett bei  $\delta=181.36$  ppm ( $^1J(\text{P},\text{F})=937.5$  Hz). Interessanterweise stieg die relative Intensität des Resonanzsignals bei  $\delta=185.14$  innerhalb von 18 h auf 75 % und blieb dann konstant bei diesem Gleichgewichtswert. In Einklang mit dieser Beobachtung ließ sich nach Entfernen des Lösungsmittels, Aufnehmen des Rückstands in Diethylether und Abfiltrieren einer geringen Menge fester Verunreinigungen eine farblose Lösung erhalten, aus der durch Einengen das Diastereomer mit  $\delta=185.14$  in einer typischen asymmetrischen Umlagerung zweiter Art<sup>[9]</sup> in 64 % Gesamtausbeute isoliert wurde. Die letzte Mutterlauge enthielt beide Diastereomere im Gleichgewichtsverhältnis 75:25. ( $R$ , $R_p$ )-5 ist in reiner Form in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  kinetisch stabil<sup>[10]</sup>. Das konfigurationsisomerenreine, in Benzol und Dichlormethan leicht und in Diethylether mäßig lösliche Produkt mit  $\delta=185.14$  kristallisiert in farblosen Prismen und wurde durch Röntgenstrukturanalyse als ( $R$ , $R_p$ )-5 identifiziert<sup>[11]</sup>.

Die Molekülstruktur von ( $R$ , $R_p$ )-5 ist in Abbildung 1 gezeigt. Verbindung ( $R$ , $R_p$ )-5 ist der erste isolierte Alkylarylfluorophosphankomplex, und erstmals wurde unseres Wissens auch die Struktur eines Palladiumkomplexes mit Fluororganophosphanliganden bestimmt. Der P-F-Abstand in ( $R$ , $R_p$ )-5 ist zwar geringfügig länger als die P-F-Bindung in vergleichbaren Diaryl-

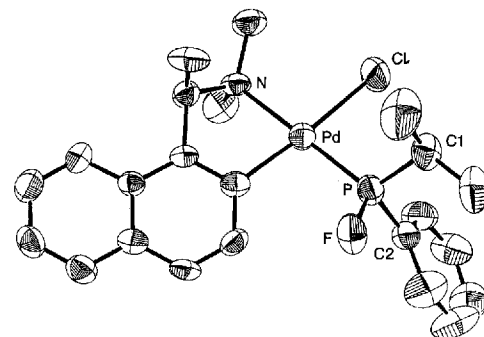
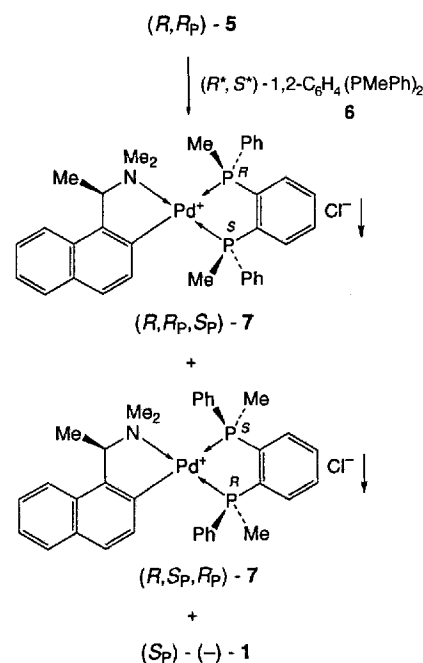


Abb. 1. Struktur von ( $R$ , $R_p$ )-5 im Kristall (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P-F 1.589(5), P-Pd 2.215(3), P-C1 1.819(10), P-C2 1.786(9), Pd-P-F 117.1(2), Pd-P-C1 115.0(3), Pd-P-C2 115.3(3), F-P-C1 99.4(4), C1-P-C2 107.0(5), C2-P-F 100.9(4).

fluorophosphankomplexen<sup>[12]</sup>, ähnelt jedoch sehr dem entsprechenden Abstand in  $\text{trans}[\text{NiBr}_2(\text{PFrBu}_2)_2]$ <sup>[13]</sup>, worin die P-F-Bindung durch Komplexierung um 4 pm verkürzt ist<sup>[14]</sup>. Das Palladiumzentrum hat eine leicht verzerrte quadratisch planare Koordinationssphäre mit dem Fluorophosphan in  $\text{trans}$ -Stellung zur Dimethylaminogruppe, was für derartige Komplexe typisch ist<sup>[15]</sup>. Die Freisetzung von optisch reinem ( $S_p$ )-(-)-1 aus ( $R$ , $R_p$ )-5 gelingt durch Umsetzung des Komplexes mit achiralem 6<sup>[16]</sup> in Benzol (Schema 2). Die Substitution



Schema 2.

verläuft unter Retention der Konfiguration am Phosphor und ergibt homochirales ( $S_p$ )-(-)-1, was durch die quantitative Regenerierung des Ausgangskomplexes ( $R$ , $R_p$ )-5 aus dem freien Phosphan und ( $R$ )-4 (Schema 1) in einem schnellen Abfangexperiment belegt wurde. Innerhalb von 30 min – der Mindestzeitspanne, die für die Abtrennung von ( $R$ , $R_p$ , $S_p$ )-7 und ( $R$ , $S_p$ , $R_p$ )-7 und für die Herstellung einer Lösung für die polarimetrische Messung erforderlich ist – wurde eine Lösung von ( $S_p$ )-(-)-1 mit  $[\alpha]_D^{20} = -210$  ( $c=0.59$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) erhalten. Obwohl die spezifische Drehung der Lösung sich innerhalb von 6 h auf Null erhöhte (vermutlich durch intermolekularen Fluoridau-

tausch<sup>[3, 4]</sup>), waren im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer von derselben Lösung entnommenen Probe nach 6 h keine Anzeichen für die Disproportionierung zu **2** und  $(R^*, R^*)/(R^*, S^*)$ -**3** erkennbar.

Untersuchungen zur Stereochemie bei Reaktionen von  $(S_p)$ -**(-)-1** in koordinierter und freier Form sind derzeit im Gange.

### Experimentelles

**(±)-1**: Eine Mischung aus Chlorisopropylphenylphosphan (11.75 g, 63.0 mmol) und Natriumfluorid (14.36 g, 342.0 mmol) in Sulfolan (120 mL) wurde 80 min unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Das Produkt, Sdp. 93 °C (14 mmHg), wurde bei -196 °C aufgefangen. Ausbeute 6.09 g (55%).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.42 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  = 183.10 (d,  $^1J(\text{P}, \text{F})$  = 855.3 Hz) (ca. 86%);  $^1\text{H}$ -NMR (299.95 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 0.91 (ddd,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 15.6 Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.9 Hz,  $^4J(\text{H}, \text{F})$  = 1.2 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (ddd,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 13.5 Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.9 Hz,  $^4J(\text{H}, \text{F})$  = 1.2 Hz, 3 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.94–2.14 (m, 1 H; CH), 7.44–7.62 (m, 5 H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 15.30 (dd,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 19.2 Hz,  $^3J(\text{C}, \text{F})$  = 5.5 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 16.85 (dd,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 15.3 Hz,  $^3J(\text{C}, \text{F})$  = 2.7 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 34.09 (dd,  $^1J(\text{C}, \text{P})$  = 21.4 Hz,  $^2J(\text{C}, \text{F})$  = 12.1 Hz; CH), 128.71 (dd,  $^3J(\text{C}, \text{P})$  = 7.7 Hz,  $^4J(\text{C}, \text{F})$  = 1.7 Hz; *meta*-CH), 129.64 (dd,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 23.1 Hz,  $^3J(\text{C}, \text{F})$  = 8.2 Hz; *ortho*-CH), 130.66 (s; *para*-CH), 140.66 (dd,  $^1J(\text{C}, \text{P})$  = 29.1 Hz,  $^2J(\text{C}, \text{F})$  = 10.5 Hz; *ipso*-C);  $^{19}\text{F}$ -NMR (282.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta$  = -208.44 (dd,  $^1J(\text{F}, \text{P})$  = 857.5 Hz,  $^3J(\text{F}, \text{H})$  = 13.7 Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von **(±)-1** nach 16 h bei 25 °C:  $\delta$  = -13.18 (td,  $^1J(\text{P}, \text{F}_{ax})$  = 849.8 Hz,  $^1J(\text{P}, \text{F}_{eq})$  = 979.6 Hz) (**2**); -8.98 (s) und -15.30 (s),  $[(R^*, R^*)/(R^*, S^*)$ -**3**].

**(R,R<sub>p</sub>)-5**: Eine Lösung von **(R)-4** (7.67 g, 10.0 mmol) in Dichlormethan (200 mL) wurde innerhalb von 5 min zu einer Lösung von **(±)-1** (4.07 g, 86proz., 20.3 mmol) im gleichen Solvens (100 mL) gegeben. Nach 18 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether (400 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und auf 60 mL eingeeengt, worauf ein farbloser, feinkristalliner Feststoff ausfiel. Das Rohprodukt wurde mit 25 mL kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einengen der Mutterlauge lieferte zusätzliches Produkt. Dreimaliges Umkristallisieren des gesamten Rohproduktes aus Diethylether ergab das reine Produkt. Ausbeute 6.65 g (64%), Schmp. 182 °C.  $[\alpha]_D^{20}$  = +35.2 (*c* = 0.88 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.42 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta$  = 185.14 (d,  $^1J(\text{P}, \text{F})$  = 927.8 Hz);  $^1\text{H}$ -NMR (299.95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.00 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 14.3 Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 7.1 Hz, 3 H; *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 1.68 (dd,  $^3J(\text{H}, \text{P})$  = 20.3 Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 7.4 Hz, 3 H; *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 1.97 (d,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.3 Hz, 3H; Benzyl- $\text{CH}_3$ ), 2.58 (d,  $^4J(\text{H}, \text{P})$  = 1.8 Hz, 3 H; N- $\text{CH}_3$ ), 2.90 (d,  $^4J(\text{H}, \text{P})$  = 3.9 Hz, 3 H; N- $\text{CH}_3$ ), 2.92–3.06 (m, 1 H; *iPr*-CH), 4.31 (d von quart.,  $^4J(\text{H}, \text{P})$  = 6.8 Hz,  $^3J(\text{H}, \text{H})$  = 6.3 Hz, 1 H; Benzyl-CH), 7.20–8.20 (m, 11 H; aromatische CH);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.31 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 14.95 (dd,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 6.0 Hz,  $^3J(\text{C}, \text{F})$  = 3.1 Hz; *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 18.27 (d,  $^2J(\text{C}, \text{P})$  = 4.2 Hz; *iPr*- $\text{CH}_3$ ), 23.64 (s; Benzyl- $\text{CH}_3$ ), 34.28 (dd,  $^1J(\text{C}, \text{P})$  = 28.5 Hz,  $^2J(\text{C}, \text{F})$  = 12.5 Hz; *iPr*-CH), 47.66 (d,  $^3J(\text{C}, \text{P})$  = 2.7 Hz; N- $\text{CH}_3$ ), 50.93 (d,  $^3J(\text{C}, \text{P})$  = 3.3 Hz; N- $\text{CH}_3$ ), 72.60 (d,  $^3J(\text{C}, \text{P})$  = 3.5 Hz; Benzyl-CH), 123.09–148.94 (aromatische C);  $^{19}\text{F}$ -NMR (282.20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta$  = -185.08 (dd,  $^1J(\text{F}, \text{P})$  = 927.8 Hz,  $^3J(\text{F}, \text{H})$  = 24.4 Hz); MS (70 eV): 511.1 [ $M^+$ ]; korrekte Elementaranalysen.

**(S<sub>p</sub>)-(-)-1**: Eine Lösung von **6** (67.5 mg, 209.4 μmol) in Benzol (1 mL) wurde unter Rühren zu einer Lösung von **(R,R<sub>p</sub>)-5** (106.8 mg, 209.3 μmol) in Benzol (1 mL) gegeben. Das Gemisch wurde sofort mit Benzol (4 mL) verdünnt und zentrifugiert, wobei eine farblose Lösung von **(S<sub>p</sub>)-(-)-1**,  $[\alpha]_D^{20}$  = -210 (*c* = 0.59 in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), und ein Sediment aus **(R,R<sub>p</sub>)-5<sub>p</sub>** und **(R,S<sub>p</sub>,R<sub>p</sub>)-7** erhalten wurde. Durch Umsetzung dieser Lösung mit **(R)-4** wurde **(R,R<sub>p</sub>)-5** quantitativ regeneriert, was durch Spektrenvergleiche belegt wurde.

Eingegangen am 24. März,  
veränderte Fassung am 19. Mai 1994 [Z 6792]

intermolekularer Racemisierung und erneuter Koordination des Fluorophosphans verursacht werden.

- [11] Kristallstrukturanalyse (Rigaku-AFC6S-Diffraktometer):  $(R,R_p)$ -**5** kristallisiert aus Benzol/Diethylether,  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ClFNPd}$ ,  $M = 510.31$ , Kristallgröße  $0.20 \times 0.16 \times 0.13 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 9.967(2)$ ,  $b = 10.998(4)$ ,  $c = 21.324(3) \text{ Å}$ ,  $V = 2337.3(7) \text{ Å}^3$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.450 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$  (Meßtemperatur 25 °C),  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\mu = 9.93 \text{ cm}^{-1}$ ),  $2\theta = 4\text{--}46.4^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 1923, Zahl der Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  1528, verfeinerte Parameter 253, analytische Absorptionskorrektur,  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.020$ ,  $S = 2.09$ , Restelektronendichte  $0.37 \text{ e Å}^{-3}$ , Lösung und Verfeinerung mit dem teXsan-Computerprogramm. H-Atome wurden auf berechnete idealisierte Positionen gesetzt. Absolute Konfiguration aus bekannter Chiralität des Ausgangsstoffs und durch Analyse von Friedel-Paaren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] L. Heuer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 243–254; T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B.* **1993**, *48*, 875–885.
- [13] W. S. Sheldrick, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 926–929.
- [14] H. Oberhammer, R. Schmutzler, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1254–1258.
- [15] P. H. Leung, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1406–1410; P. Guggier, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1169–1170.
- [16] N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6254–6260.

## Synthese und Struktur von $[\text{WOTe}_3]^{2-}$

Donna R. Gardner, James C. Fettingner und  
Bryan W. Eichhorn\*

Während man eine große Zahl von Verbindungen mit terminalen Oxido-<sup>[1]</sup>, Sulfido-<sup>[2]</sup> oder Selenidoliganden kennt<sup>[3]</sup>, sind Verbindungen mit terminalen Telluridoliganden<sup>[4]</sup> nur selten beschrieben worden. So kennt man  $[\text{MQ}_4]^{2-}$ -Ionen z.B. für  $M = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$  und  $Q = \text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$  aber nicht für  $Q = \text{Te}$ <sup>[5]</sup>. Die erste Verbindung mit terminalen Telluridoliganden,  $[\text{W}(\text{PMe}_3)_4(\text{Te}_2)]$ , wurde erst vor wenigen Jahren isoliert<sup>[6]</sup>. In der Zwischenzeit sind einige Telluridokomplexe der frühen Übergangsmetalle ( $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ ) hergestellt und charakterisiert worden<sup>[7–11]</sup>. Die Wege zur Synthese dieser Verbindungen variieren von der direkten oxidativen Addition elementaren Tellurs bis zur Eliminierung von Disilyltellurid. Es ist überraschend, daß Reaktionen zwischen Polytellurid-Anionen und Übergangsmetallkomplex-Vorstufen, im Gegensatz zu ähnlichen Reaktionen mit den leichteren Polychalkogeniden, bisher nicht zu Verbindungen mit terminalen Telluridoliganden führten<sup>[3, 12, 13]</sup>.

Wir untersuchen zur Zeit die Reaktionen von Polychalkogeniden mit zweikernigen Mo- und W-Carboxylatokomplexen mit Metall-Metall-Vierfachbindung. Die Reaktion von  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$  mit  $\text{K}_2\text{Te}_4$  in Ethylendiamin (*en*), bei der das ungewöhnliche  $[\{\text{Mo}_2(\mu\text{-Te}_2)_2(\text{en})_2\}_2(\mu\text{-Te}_3)_2(\mu\text{-Te}_2)]^{2-}$ -Ion entsteht, wurde bereits beschrieben<sup>[14]</sup>. Um diese Chemie auf die zweikernigen Wolframsysteme zu übertragen, führten wir ähnliche Experimente mit  $[\text{W}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4]$  und  $\text{K}_2\text{Te}_2$  durch und berichten nun über die Synthese und Charakterisierung eines neuen Produkts dieser Reaktionen,  $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ , das drei terminale Telluridoliganden enthält. Die Existenz dieser Verbindung läßt vermuten, daß homoleptische  $[\text{MTe}_4]^{n-}$ -Ionen entgegen früheren Vermutungen<sup>[12]</sup> doch isolierbar sind.

\* Prof. B. W. Eichhorn, D. R. Gardner, Dr. J. C. Fettingner  
Department of Chemistry, University of Maryland  
College Park, MD 20742 (USA)  
Telefax: Int. + 301/314-9121

- [1] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161–166.
- [2] R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 773–774.
- [3] L. Horner, M. Jordan, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, *8*, 235–242.
- [4] J. Omelanczuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1718–1719.
- [5] G. Salem, G. B. Shaw, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 147–154; *ibid.* **1993**, *455*, 185–192.
- [6] M. Fild, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2359–2364; O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 173–179.
- [7] J. D. Mitchell, S. O. Grim, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 195–197.
- [8] **(±)-1** war in einer Benzollösung nach mehreren Monaten gemäß Gleichung (a) disproportioniert; laut  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war jedoch immer noch eine Spur von **(±)-1** vorhanden.
- [9] E. E. Turner, M. M. Harris, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1947**, *1*, 299–330, zit. Lit.
- [10] Die gegenseitige Umwandlung von **(R,R<sub>p</sub>)-5** und **(R,S<sub>p</sub>)-5** könnte durch Ligandenaustausch unter Beteiligung von Spuren von **(±)-1** oder dessen Zersetzungsprodukten mit einem oder beiden Diastereomeren und nachfolgender