

nicht gut genug ist. Nach dem vorliegenden Ergebnis sollte man allerdings erwarten dürfen, daß die Oxygenierung von Polyhalogenbrenzkatechinen mit weiterentwickelten Liganden möglich sein wird.

## Experimentelles

Die Oxygenierungen wurden bei 25 °C und 1 atm O<sub>2</sub> in einem zylindrischen 20-mL-Kolben durchgeführt. Eine Lösung von FeCl<sub>3</sub> (0.01 mmol), **1** (0.30 mmol) und tpa (0.1 mmol) in MeCN (5 mL) wurde gerührt, und Aliquote der Reaktionslösung (0.5 mL) wurden mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt, zur Entfernung von Eisenkomplexen mit 2N HCl gewaschen und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch anhand spezifischer Signale quantitativ analysiert (Naphthalin als interner Standard).<sup>[14]</sup> Die Produkte wurden durch präparative HPLC getrennt und <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch sowie durch hochauflösende MS identifiziert. Bei **3** und **4** handelt es sich jeweils um zwei Ester, deren Verhältnisse anhand der relativen Intensitäten charakteristischer <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Produkte zu etwa 2:1 für **3** und 1.4:1 für **4** bestimmt wurden.

Die 3- und 4-Chlorcatecholatoeisen-Komplexe [Fe(tpa)(Cl-cat)]BPh<sub>4</sub> **6** bzw. **5** wurden durch eine Modifikation der beschriebenen Verfahren<sup>[19, 22]</sup> hergestellt. **5**: Elementaranalyse: ber. für FeC<sub>48</sub>H<sub>41</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrCl: C 71.34, H 5.11, N 6.93, Cl 4.39; gef.: C 71.05, H 5.25, N 6.88, Cl 4.40; FAB-MS: *m/z*: 488 (*M*<sup>+</sup> – BPh<sub>4</sub>). **6**: Elementaranalyse: ber. für FeC<sub>48</sub>H<sub>41</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>BrCl: C 71.34, H 5.11, N 6.93, Cl 4.39; gef.: C 70.58, H 5.03, N 6.99, Cl 4.42.

Die Reaktion von **5** oder **6** mit Sauerstoff wurde durch Zugabe von MeCN (80 mL) zu **5** oder **6** (0.2 mmol) bei 25 °C unter 1 atm O<sub>2</sub> eingeleitet. Die Oxygenierungen wurden auch in Gegenwart von **1** (5.8 mmol) und 2,6-Lutidin (66.7 mmol) durchgeführt.

**2**: HR-MS: *m/z* (E/I): 140.0113 (*M*<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.96 (d), 6.52 (dd), 8.37 (d); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 101.5, 125.1, 141.8, 161.9, 167.3, 169.6.

**3** (Gemisch aus zwei Estern): HR-MS: *m/z* (E/I): 265.9980 (*M*<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.17 (d), 6.57 (dd), 8.40 (d), 6.92–7.19 (4-Cl-catH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 100.3 (s), 100.4 (s), 125.5 (2s), 141.7 (2s), 162.5 (2s), 163.1 (s), 167.1 (2s), 118.2–147.7 (4-Cl-catH).

**4** (Gemisch aus zwei Estern): HR-MS: *m/z* (E/I): 301.9750 (*M*<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.91–3.45 (m), 5.45 (dd), 6.27 (s), 6.77–7.13 (4-Cl-catH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 36.6 (s), 36.7 (s), 79.5 (s), 79.6 (s), 118.4 (s), 159.1 (2s), 166.3 (s), 166.5 (s), 169.0 (2s), 117.8–148.4 (4-Cl-catH).

**7**: MS: *m/z* (E/I): 176; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.75 (dd), 2.98 (dd), 5.38 (ddd), 7.48 (d); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.3, 76.2, 128.8, 146.4, 166.8, 172.1.

Eingegangen am 22. August 1997 [Z10845]

**Stichwörter:** Brenzkatechine • Enzymmimetica • Halogenarene • Nicht-Häm-Eisenkomplexe • Oxygenierungen

- [1] J. B. Broderick, T. V. O'Halloran, *Biochemistry* **1991**, 30, 7349–7358.
- [2] C. Hinteregger, M. Loidi, F. Streichsbier, *FEMS Microbiol. Lett.* **1992**, 97, 261–266.
- [3] C. B. Míguez, C. W. Greer, J. M. Ingram, *Can. J. Microbiol.* **1993**, 39, 1–5.
- [4] M. A. Bhat, T. Ishida, K. Horiike, C. S. Vaidyanathan, *Arch. Biochem. Biophys.* **1993**, 300, 738–746.
- [5] O. V. Maltseva, I. P. Solyanikova, L. A. Golovleva, *Eur. J. Biochem.* **1994**, 226, 1053–1061.
- [6] D. H. Ohlendorf, A. M. Orville, J. D. Lipscomb, *J. Mol. Biol.* **1994**, 244, 586–608.
- [7] A. M. Orville, N. Elango, D. H. Ohlendorf, J. D. Lipscomb, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 59, 367.
- [8] S. Han, L. D. Eltis, K. J. Timmis, S. W. Muchmore, J. T. Bolin, *Science* **1995**, 270, 976–980.
- [9] T. Senda, K. Sugiyama, H. Narita, T. Yamamoto, K. Kimbara, M. Fukuda, M. Sato, K. Yano, Y. Mitsui, *J. Mol. Biol.* **1996**, 255, 735–752.
- [10] T. Funabiki, H. Sakamoto, S. Yoshida, K. Tarama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 754–755.

- [11] T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Yoshida, *Chem. Lett.* **1983**, 917–920.
- [12] T. Funabiki, A. Mizoguchi, T. Sugimoto, S. Tada, M. Tsuji, H. Sakamoto, S. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2921–2932.
- [13] T. Funabiki, T. Konishi, S. Kobayashi, A. Mizoguchi, M. Takano, S. Yoshida, *Chem. Lett.* **1987**, 719–722.
- [14] T. Funabiki, I. Yoneda, M. Ishikawa, M. Ujiie, Y. Nagai, S. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1453–1454.
- [15] M. G. Weller, U. Weser, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3752–3754.
- [16] M. G. Weller, U. Weser, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 107, 243–245.
- [17] D. D. Cox, S. J. Benkovic, L. M. Bloom, F. C. Bradley, P. J. Nelson, L. Que, Jr., D. E. Wallick, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2026–2032.
- [18] D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8085–8092.
- [19] H. G. Jang, D. D. Cox, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9200–9204.
- [20] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1389–1395.
- [21] C. Sheu, A. Sobkowiak, S. Jeon, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 879–881.
- [22] W. O. Koch, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2928–2981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2671–2674.
- [23] M. Duda, M. Pascaly, B. Krebs, *Chem. Commun.* **1997**, 835–836.
- [24] „Oxygenases and Model Systems“: T. Funabiki in *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 19 (Hrsg.: R. Ugo, B. R. James), Kluwer, Dordrecht, **1997**, S. 1–393.
- [25] T. Funabiki, T. Yamazaki, A. Fukui, T. Tanaka, S. Yoshida, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1991**, S. 21.
- [27] T. R. Demmin, M. M. Rogic, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1153–1156.
- [28] D. Ghosal, I.-S. You, D. K. Chatterjee, A. M. Chakrabarty, *Science* **1985**, 228, 135–142.
- [29] R. Blasco, R.-M. Wittich, M. Mallavarapu, K. N. Timmis, D. H. Pieper, *J. Biol. Chem.* **1995**, 270, 29229–29235.

## Komplexchemische P<sub>4</sub>- und P<sub>2</sub>-Aktivierung bei Raumtemperatur\*\*

Otto J. Scherer,\* Markus Ehses und  
Gotthelf Wolmershäuser

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

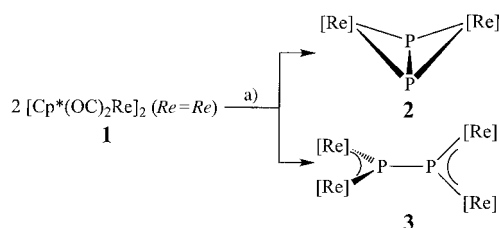
Wichtigste Phosphorquelle für die Herstellung von Komplexen mit P<sub>n</sub>-Liganden<sup>[1]</sup> ist weißer Phosphor, P<sub>4</sub>. Die Aktivierung und Spaltung seiner P-P-Bindungen<sup>[2]</sup> kann in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexfragmenten sowohl thermisch bei 60–190 °C als auch photochemisch erreicht werden.<sup>[1]</sup>

Tropft man zum Dirheniumkomplex **1**<sup>[3]</sup> (Schema 1) bei Raumtemperatur eine Lösung von weißem Phosphor in Toluol, bildet sich neben Spuren des Komplexes **2**<sup>[4]</sup> in etwa 40 % Ausbeute der Vierkernkomplex **3** mit einem Diphosphiniden-Liganden.

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Ehses,  
Dr. G. Wolmershäuser<sup>[+]</sup>  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern  
Telefax: Int. + 631/205-2187  
E-mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de

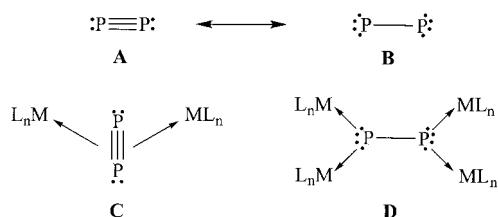
[+] Kristallstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ unterstützt.



Schema 1.  $P_4$ -Aktivierung bei Raumtemperatur. a) 0.5 Äquiv.  $P_4$ , Toluol, Raumtemperatur.  $[Re] = Cp^*(CO)_2Re$ .

Die Strukturen von **2** und **3** lassen sich allgemein als **C** ( $P_2$  formal als Vierelektronendonator) bzw. **D** ( $P_2$  formal als Achtelektronendonator) formulieren. Der Strukturtyp **C** mit



$P_2M_2$ -Schmetterlingsgerüst ist relativ selten; man findet ihn bei 14-Valenzelektronen(VE)- und 16-VE- $ML_n$ -Übergangsmetallkomplexfragmenten.<sup>[1, 4]</sup> Mit 15-VE- $ML_n$ -Komplexfragmenten bilden sich die gut untersuchten Polyeder mit  $P_2M_2$ -Tetrahdangerüst.<sup>[1]</sup> In beiden Fällen ist der  $P_2$ -Ligand side-on als  $\pi$ -Elektronendonator (Grenzstruktur **A**)<sup>[5]</sup> koordiniert. Im Diphosphinidenkomplex **3** liegt nun die ungewöhnliche mesomere Grenzstruktur **B** des  $P_2$ -Moleküls komplexchemisch stabilisiert vor.

**3** bildet rote Kristalle, die kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können und in Hexan unlöslich, in Toluol gut und in Dichlormethan sehr gut löslich sind. Die Verbindung ist photolabil und zersetzt sich in Lösung oberhalb 40 °C langsam. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum liefert sie ein Singulett bei  $\delta = 690$ .<sup>[6]</sup> Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bislang nur in Form von Cokristallen der Komplexe **2** und **3** erhalten werden. Aus ihr folgt,<sup>[7]</sup> daß sich die Bindungslängen und -winkel von **2** (im Cokristall) (Abb. 1)

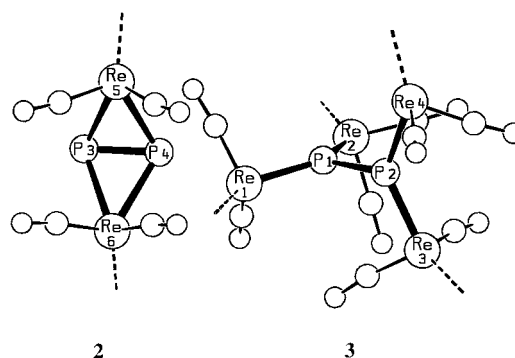


Abb. 1. Struktur von **2** und **3** im Cokristall. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

nur geringfügig von denen des „reinen“ Komplexes **2**<sup>[4]</sup> unterscheiden (Tabelle 1). Daher vermuten wir, daß auch die Strukturparameter von **3** im Cokristall denen des „reinen“ Komplexes annähernd entsprechen.

Wie die Daten in Tabelle 1 belegen, nimmt der P-P-Abstand beim Übergang von **2** (side-on-kordiniertes  $P_2$ , **C**) zum Diphosphinidenkomplex **3** ( $P_2$  formal als  $8\sigma$ -Elektronendonator, **D**) erheblich zu und entspricht in **3** mit 2.226(3) Å der zu erwartenden P-P-Einfachbindungs-länge (in  $P_4$ : 2.21 Å). Die Ebenen Re1P1Re2/Re3P2Re4 sind nahezu orthogonal (91.1°) zueinander; beim vergleichbaren Diarsinidenkomplex  $[(Cp(OC)_2Mn)_4As_2]$  **6**<sup>[8]</sup> beträgt der Winkel zwischen den  $Mn_2As$ -Flächen 75.9°. <sup>[8b]</sup> Die Winkelsumme an P1 und P2 von **3** ist jeweils 359.2°. Mit im Mittel 2.33 Å ist die Re-P-Bindung bei **3** deutlich kürzer als die vergleichbaren Bindungen bei **2** (2.56/2.54 Å (Cokristall/Kristall)) und weist somit Mehrfachbindungscharakter auf.

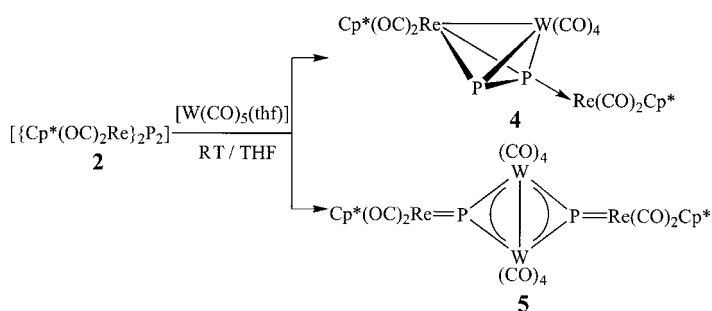
Die Umsetzung von **2** mit  $[W(CO)_5(thf)]$  im Überschuß führt zu zwei bemerkenswerten Folgereaktionen (Schema 2): **4** ist unseres Wissens das erste strukturell gesicherte Beispiel für die Umwandlung eines  $M_2P_2$ -Schmetterlings- in ein  $M_2P_2$ -Tetrahdangerüst (42  $\rightarrow$  40 VE, VE-Zahl nach den Wade-Mingos-Regeln;<sup>[9]</sup> siehe dazu auch Lit.<sup>[10]</sup>). Parallel wird bereits bei Raumtemperatur der  $P_2$ -Ligand von **2** (**C**) (der laut Tabelle 1 einen Mehrfachbindungsanteil aufweist) unter

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe **2** (Kristall<sup>[4]</sup> und Cokristall) und **3** (nur Cokristall).<sup>[a]</sup>

3 im Cokristall		2 im Cokristall		Kristalle von 2 <sup>[4]</sup>	
P1-P2	2.226(3)	P3-P4	2.042(3)	P1-P1'	2.032(8)
Re1-P1	2.329(2)	Re5-P3	2.566(2)	Re1-P1	2.531(3)
Re2-P1	2.335(2)	Re6-P3	2.548(2)	Re1'-P1'	2.531(3)
Re3-P2	2.332(2)	Re5-P4	2.561(2)	Re1-P1'	2.555(3)
Re4-P2	2.326(2)	Re6-P4	2.565(2)	Re1'-P1	2.555(3)
Re-Cp* <sup>[b]</sup>	1.99/1.99	Re5-Cp*	1.95	Re-Cp*	1.95
	1.99/1.98	Re6-Cp*	1.95		
Re1-P1-Re2	131.53(8)	P3-Re5-P4	46.94(8)	P1-Re1(1')-P1'	47.1(2)
P2-P1-Re1	114.74(9)	P3-Re6-P4	47.06(8)		
P2-P1-Re2	112.97(9)	Re5-P3-Re6	105.71(8)	Re1-P1(1')-Re1'	105.55(12)
Re3-P2-Re4	130.94(8)	Re5-P4-Re6	105.36(8)		
P1-P2-Re3	114.02(9)	P3-P4-Re5	66.65(9)	Re1-P1-P1'	67.1(2)
P1-P2-Re4	114.27(9)	P3-P4-Re6	66.03(9)	Re1'-P1'-P1	67.1(2)
		P4-P3-Re5	66.41(9)	Re1-P1'-P1	65.8(2)
		P4-P3-Re6	66.90(9)	Re1'-P1-P1'	65.8(2)

[a] Cp\* steht hier für das Zentrum des Cyclopentadienylrings. Der Torsionswinkel  $Cp^*ReReCp^*$  beträgt 3.6° (im Cokristall) und 37.4° (in Kristallen von **2**).

[b] Re repräsentiert hier die Zentren Re1-Re4.



Schema 2. P<sub>2</sub>-Aktivierung bei Raumtemperatur.

Bildung des Vierkernkomplexes **5** in zwei P-Atome gespalten.

**4** bildet orangefarbene, **5** dunkelrote Kristalle, die kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können und in Hexan unlöslich, in Toluol schlecht und in Dichlormethan gut löslich sind. **5** zersetzt sich in Lösung allmählich. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> von **4** mit chiraalem ReWPP'-Tetrahydrangerüst<sup>[11]</sup> findet man zwei Dubletts ( $\delta = -87.7/-188.7$ , vierbindiges P-Atom;  $^1J(\text{P,P}) = 545.3$  Hz) mit Wolframsatelliten ( $^1J(\text{W,P}) = 35/22$  Hz; vgl. dazu Lit.<sup>[1,4]</sup>). Die Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> weist für das ReWP<sub>2</sub>-Gerüst von **4** (Abb. 2) einen P-P-Abstand von

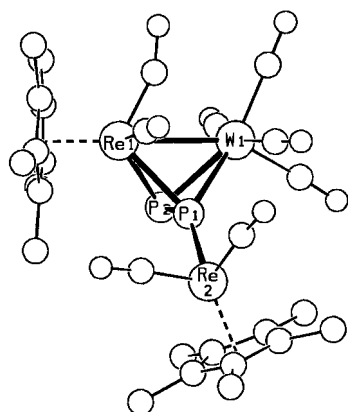


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. P1-P2 2.067(2), Re1-P1 2.5151(11), Re1-P2 2.5205(12), Re2-P1 2.3255(11), Re1-W1 3.0667(3), W1-P1 2.5713(12), W1-P2 2.5388(13); P2-P1-Re2 137.83(6), Re2-P1-Re1 138.34(5), Re2-P1-W1 141.34(5), Re1-P1-W1 74.15(3).

2.067(2) Å aus, ein Wert, der im Standardbereich von anderen Komplexen mit M<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Tetrahydrangerüst liegt.<sup>[1]</sup> Die Re2-P1-Bindungslänge entspricht mit 2.3255(11) Å dem Mittelwert von 2.33 Å bei **3** (siehe Tabelle 1). Der Mittelwert der Re-P-Bindungslängen (2.52 Å) im Cluster unterscheidet sich von denen im Re<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Schmetterlingsgerüst von **2** nur geringfügig (2.56/2.54 Å (Cokristall/Kristall)).

Die Tieffeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals<sup>[6]</sup> von **5** ( $\delta = 885$ ) ist charakteristisch für planar koordinierte P-Atome, die von drei Metallkomplexfragmenten (hier: mit Metallen der 5d-Reihe) umgeben sind (Phosphinidenkomplexe). So findet man bei  $[\{\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu_3\text{-P})_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_6]]$  (*Fe-Fe*) **7** mit drei Komplexfragmenten von Metallen der 3d-Reihe einen Wert von  $\delta = 977$ .<sup>[12]</sup>

Der strukturell<sup>[7]</sup> interessanteste Aspekt bei **5** ist das planare sechsatomige Gerüst Re<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>2</sub> (Abb. 3). Bei den

vergleichbaren, durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisierten und entweder aus einem P<sub>1</sub>-Komplex oder photochemisch aus dem <sup>Me</sup>Cp-Derivat von **6**<sup>[8b]</sup> hergestellten Verbindungen **7**<sup>[12]</sup> bzw.  $[\{\text{MeCp}(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu_3\text{-As})_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_2(\text{MeCp})_2]]$  **8**<sup>[13]</sup> findet man dagegen ein M<sub>2</sub>E<sub>2</sub>-Schmetterlingsgerüst (M = Mn, Fe; E = As, P).<sup>[12, 13]</sup> Bei **5** ist der Abstand zum terminalen Re (P=Re) mit 2.245(2) Å besonders kurz. Die Winkelsumme an P1 und P1' beträgt 359.9°; die W-W-Bindungslänge liegt mit 3.0523(7) Å im Bereich einer Einfachbindung, wie er auch bei anderen Diwolframkomplexen gefunden wird.<sup>[14]</sup>

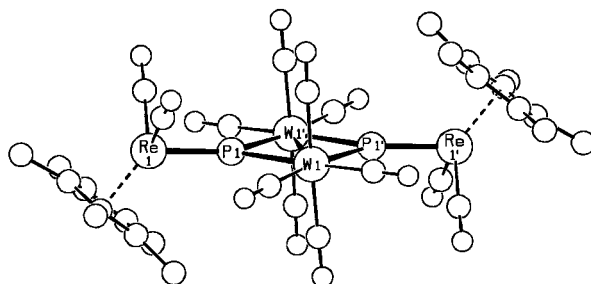


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall. W1-W1' 3.0523(7), W1(1')-P1(1') 2.439(2), W1(1')-P1(1) 2.440(2), Re1(1')-P1(1') 2.245(2), P1...P1' 3.81; Re1(1')-P1(1')-W1(1') 141.41(7), Re1(1')-P1(1')-W1(1) 141.00(7), W1-P1(1')-W1' 77.45(5).

### Experimentelles

**2/3**: 435 mg (0.58 mmol) **1**<sup>[3,4]</sup> wurden in einem lichtgeschützten 50-mL-Dreihalskolben in 40 mL Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von ca. 16 mg (ca. 0.16 mmol) P<sub>4</sub> in ca. 5 mL Toluol zugegeben; anschließend wurde bei dieser Temperatur noch 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in ca. 5 mL Toluol aufgenommen und auf eine mit Petrolether und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefüllte Säule (20 × 1.5 cm) aufgetragen. Mit Petrolether/Toluol (5/3) wurden zunächst einige mg einer gelb-orangefarbenen Mischfraktion aus **2/3** eluiert, aus der durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (ca. 1/2) bei -20 °C Cokristalle von **2/3** gewonnen wurden. Beim weiteren Chromatographieren wurde eine intensiv rote Fraktion **3** isoliert (171 mg, 38%). Als Kristalle konnten daraus bislang nur extrem dünne Plättchen erhalten werden.

**4/5**: 98 mg (0.12 mmol) **2**,<sup>[4]</sup> gelöst in 15 mL THF, wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von ca. 0.70 mmol [W(CO)<sub>5</sub>(thf)] in 45 mL THF, hergestellt durch 10 min Photolyse von 261 mg [W(CO)<sub>6</sub>], versetzt. Nach 2.5 h (IR-Kontrolle) war die Reaktion beendet und die Lösung orangefarben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand viermal mit ca. 5 mL THF extrahiert, die gesammelten Waschlösungen wurden mit Kieselgel versetzt, im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und auf eine mit Petrolether und Kieselgel (Aktivitätsstufe II) gepackte Säule (20 × 1.0 cm) aufgetragen. Mit Petrolether/Toluol (1/1 bis 1/2) wurden 10 mg **5** als orangefarbene Fraktion isoliert. Das 1/2-Lösungsmittelgemisch ergab anschließend 39 mg (29%) **4** als rote Zone; als letzte Fraktion wurde mit Toluol/Diethylether (20/1 bis 1/1) 48 mg rotes **5** erhalten (Gesamtausbeute 34%).

Eingegangen am 19. September 1997 [Z10949]

**Stichwörter**: P-Liganden • Phosphinidene • Phosphor • Rhenium • Wolfram

[1] Übersichten: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41–55.

- [2] Siehe auch: D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5. Aufl., Elsevier, **1995**, S. 68–70.
- [3] C. P. Casey, H. Sakaba, P. N. Hazin, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8165–8166; C. P. Casey, R. S. Carino, H. Sakaba, R. K. Hayashi, *Organometallics* **1996**, *15*, 2640–2649.
- [4] O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 217–221.
- [5] K. I. Goldberg, D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3863–3868.
- [6] Spektroskopische Daten der Verbindungen **3–5**:  $\delta(^{31}\text{P})$  (81.01 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern): **3**: 690 (s, 2P); **4**: –87.7 („d“, 1P,  $^1\text{J}(\text{P,P}) = 545.3$  Hz,  $^1\text{J}(\text{W,P}) = 35$  Hz), –188.7 („d“, 1P,  $^1\text{J}(\text{P,P}) = 545.3$  Hz,  $^1\text{J}(\text{W,P}) = 22$  Hz); **5**: 885 („s“, 2P,  $^1\text{J}(\text{W,P}) = 85.4$  Hz);  $\delta(^1\text{H})$  (200.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  intern ( $\delta = 7.25$ );  $T = 295$  K): **3**: 2.10 (s, 30H), 2.06 (s, 30H); **4**: 2.04 (s, 15H), 2.02 (s, 15H); **5**: 2.30 (s, 30H); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: **3**: 1968(s), 1935(s), 1922(sh), 1914(vs), 1890(s), 1871(m), 1862(m); **4**: 2040(vs), 1982(vs), 1950(s), 1913(m), 1894(m), 1857(m); **5**: 2017(s), 1974(vs, br.), 1943(m, sh), 1907(m).
- [7] Kristallstrukturdaten der Komplexe **2/3** (im Cokristall) sowie in ekgigen Klammern der Komplexe **4/5**:  $\text{C}_{73}\text{H}_{92}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{P}_6\text{Re}_6$  [ $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_8$ ,  $\text{P}_2\text{Re}_2\text{W}$ ;  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Re}_2\text{W}_2$ ],  $M_r = 2473.45$  [1112.71; 1408.60], monoklin [monoklin; triklin], Raumgruppe  $P2_1/n$  [ $P2_1/n$ ;  $P1$ ],  $a = 14.485(2)$  [10.4887(6); 8.934(2)],  $b = 15.8971(13)$  [17.9268(9); 9.801(2)],  $c = 34.797(4)$  [17.1896(10); 12.071(3)] Å,  $\alpha = 90$  [90; 82.20(2)],  $\beta = 95.085(10)$  [94.768(6); 79.19(2)],  $\gamma = 90$  [90; 67.21(2)]°,  $V = 7981(2)$  [3221.0(3); 954.8(3)] Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  [4; 1],  $\rho_{\text{ber}} = 2.059$  [2.295; 2.450]  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $T = 293(2)$  K,  $\theta$ -Bereich: 1.74–24.12 [2.20–25.93; 2.74–28.00]°, gemessene Reflexe: 46406 [45294; 16443], unabhängige Reflexe: 12255 [5991; 4217] ( $R_{\text{int}} = 0.0636$  [0.0694; 0.0620]),  $R$ -Werte: endgültige  $R$ -Werte ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R1 = 0.0308$  [0.0247; 0.0353],  $wR2 = 0.0685$  [0.0568; 0.0935], alle Daten:  $R1 = 0.0415$  [0.0303; 0.0420],  $wR2 = 0.0738$  [0.0585; 0.0984]. Diffraktometer: Stoe IPDS, Strukturlösung: Direkte Methoden [Direkte Methoden; Patterson], Programm zur Strukturlösung: SIR92 (Giacovazzo et al., 1993) [SHELXTL; SHELXS 86 (Sheldrick, 1990)], Verfeinerung: Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$ , Verfeinerungsprogramm: Siemens SHELXTL [SHELXTL; Siemens SHELXL 93 (Sheldrick, 1993)], Daten/Parameter: 12248/904 [5991/381; 4217/232]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100785“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 802–803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 812–813; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2472–2488; b) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* **1985**, *4*, 326–332.
- [9] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, **1990**.
- [10] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 365–377.
- [11] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 169–208, zit. Lit.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 65–73, zit. Lit.; F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 529–536, zit. Lit.; O. J. Scherer, C. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1360–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1303–1305.
- [12] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1016–1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 976–977.
- [13] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 331–348.
- [14] Siehe beispielsweise: M. H. Linck, *Cryst. Struct. Commun.* **1973**, *3*, 379–382; G. Schmidt, R. Boese, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2148–2153.

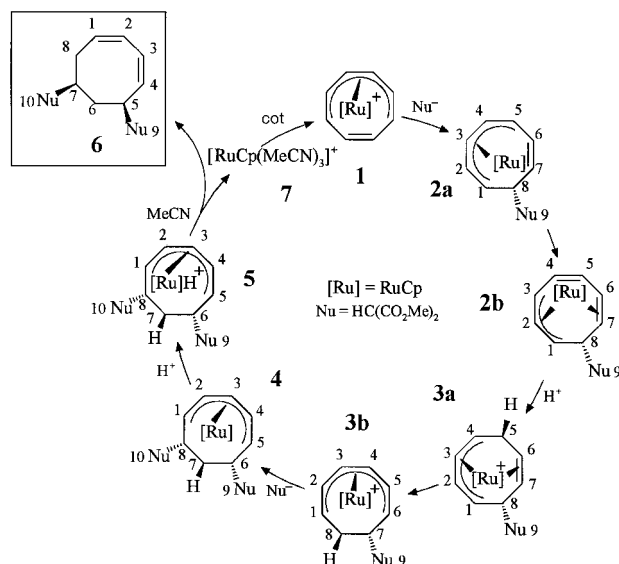
## Iterative nucleophile und elektrophile Additionen an komplexgebundenes Cyclooctatetraen: ein effizienter Zugang zu *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen\*\*

Jürgen Heck,\* Gerhard Lange und Oliver Reimelt

Professor Wolfgang Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclooctatetraen (cot) als Ausgangsverbindung für stereo-kontrollierte Synthesen von *cyclo*-C<sub>8</sub>-Verbindungen spielte bisher nur eine untergeordnete Rolle.<sup>[1,2]</sup> Für die Synthesechemie interessanter wurde cot als Komplexligand.<sup>[3]</sup> Seine Funktionalisierung wurde dabei meist durch elektrophile Substitutions<sup>[4]</sup> und Additionsreaktionen<sup>[5]</sup> erreicht, in neuerer Zeit auch durch photochemische Reaktionen,<sup>[6]</sup> während die nucleophile Addition trotz ihrer Synthesevielfalt<sup>[7]</sup> bisher nur wenig eingesetzt wurde.<sup>[8]</sup> Durch wiederholte Anwendung von nucleophilen und elektrophilen Additionsreaktionen ist es jetzt erstmals gelungen, *cis*-5,7-difunktionalisiertes Cycloocta-1,3-dien auf sehr einfachem Wege herzustellen. Derartige Cyclooctadiene mit zwei Stereozentren gehören zu einer selten beschriebenen,<sup>[9]</sup> aber sehr beachtenswerten Verbindungsklasse mit einem großen Synthesepotential hinsichtlich terpenoider *cyclo*-C<sub>8</sub>-Verbindungen.

Ausgangsverbindung für unsere Untersuchungen zur stereo- und regioselektiven Funktionalisierung von cot ist  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^6\text{-cot})]^+$  **1** (Cp = Cyclopentadienyl), das nach Ablauf eines vollständigen Reaktionscyclus zurückgewonnen werden kann (Schema 1). Die nucleophile Erstaddition des Dimethylmalonat-Anions an **1** erfolgt *exo*-ständig zum Me-



Schema 1. Reaktionscyclus zur Bildung von *cis*-5,7-disubstituierten Cycloocta-1,3-dienen **6**.

[\*] Prof. Dr. J. Heck, Dr. G. Lange, O. Reimelt  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (HE 1309/2-1). Wir danken der Fa. BASF für die Spende an Cyclooctatetraen.