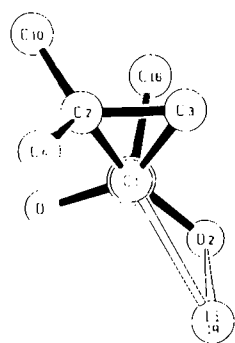


Moleküle gebunden sind. Dadurch entsteht der für Lithiosulfone charakteristische (S-O-Li-O-S-O-Li-O)-Acht-ring^[1,2]. Das dritte Dimethoxyethan-Molekül kristallisiert zusätzlich mit aus. Besondere Bedeutung hat der Befund, daß die PhSO₂-Gruppe 61.7(5)° aus der Ebene des Cyclopropanrings herausgebogen ist (S1 liegt 131.5(3) pm oberhalb der Dreiringebene), so daß das α-C-Atom weit von einer planaren Konfiguration entfernt ist^[15]. Der C1-S1-Abstand (167.6(7) pm) und der S1-O1-Abstand (148.0(5) pm) sind 3.5 bzw. 1.5 pm größer als in [α-(Phenylsulfonyl)benzylolithium(tmeda)]₂^[1a]. Einzigartig für Lithiosulfone ist auch die zusätzliche Koordination des Li-Atoms an das α-C-Atom (C1-Li1A 244.0(14) pm); dies dürfte auf die hohe Ladungsdichte in dem exocyclischen Orbital mit der negativen Ladung zurückzuführen sein. Die Bindungsachse C1-Li1A ist 24.9(6)° aus der Dreiringebene herausgebogen (Li1A liegt 103(1) pm unterhalb der Dreiringebene). Eine p_π-d_π-Wechselwirkung spielt somit bei der Stabilisierung dieser (und anderer) α-Sulfonyl-„Carbanionen“ in der Tat keine entscheidende Rolle. Maßgebend ist vielmehr die auch rechnerisch gefundene n-σ*-Wechselwirkung^[10]. Abbildung 2 zeigt die Konfiguration an C1 und S1 sowie die Konformation um C1-S1.



tanocens“ $[\text{Cp}_2\text{Ti}]_{1-2}$ enthalten. Diese Lösungen, die sich bei Raumtemperatur binnen weniger Stunden zu braunen Titanocenalkoxidkomplexen zersetzen, wurden ebenso wie die mit anderen Reduktionsmitteln und Solventien aus **1** erhältlichen Hydridspezies^[3] intensiv auf ihre Eignung als Stickstoff- und Wasserstoff-Aktivatoren untersucht^[4,5]. In jüngerer Zeit entwickelten Rausch und Herberhold et al.^[6] eine bequeme in-situ-Synthese stabiler Titanocenderivate unter Verwendung von **1**, Magnesium und einem Überschuß an Ligand.

Wie Tabelle 1 zeigt, wurde nun gefunden, daß so hergestellte Lösungen von „reaktivem Titanocen“ in Tetrahydrofuran äquivalente Mengen von Epoxiden **2** glatt und in hohen Ausbeuten zu den Alkenen **3** desoxygenieren. *trans*-Epoxide führen ausschließlich zu *trans*-Alkenen, *cis*-Epoxide ergeben überwiegend *cis*-Alkene. Selbst empfindliche Epoxide wie 2-Methyl-2-phenyloxiran **2e**, die mit anderen Reduktionsmitteln^[7] nur wenig Olefin bilden, reagieren hier in brauchbaren Ausbeuten.

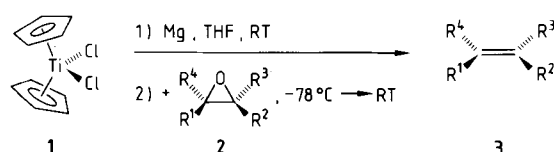


Tabelle 1. Alkene **3** durch Reduktion von Epoxiden **2** mit „reaktivem Titanocen“.

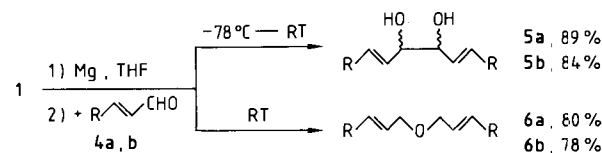
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%] [a]	E/Z [b]
a	C ₆ H ₅	H	H	H	95	—
b	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	H	H	92	—
c	C ₆ H ₅ OCH ₂	H	H	H	90	—
d	H ₂ C=C(Me)COOCH ₂	H	H	H	87	—
e	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	60 [c]	—
f	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	94	—
g	—(CH ₂) ₄ —	H	H	H	89	—
h	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	96	100/0
i	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	H	93	100/0
j	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	H	89	20/80
k	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	CH ₃	H	H	90	23/77
l	Me ₂ CH(CH ₂) ₄	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	H	H	94	19/81

[a] Bezogen auf gereinigtes, isoliertes Produkt. [b] Gaschromatographisch bestimmtes Isomenverhältnis. [c] 20% 2-Phenylpropanal als Nebenprodukt, wenn bei -78°C reduziert; 24% Cumol als Nebenprodukt, wenn bei 20°C reduziert.

Viele bisher beschriebene Verfahren zur Alkensynthese durch Reduktion von Epoxiden verwenden entweder nichtstereoselektive Reduktionsmittel wie Titan(III)-chlorid/LiAlH₄^[7], Zink/Kupfer-Paar^[8], Natriumamalgam/Übergangsmetallkomplexe^[9], Magnesiumamalgam^[10], oder sind nur durch ein einziges Beispiel belegt, wie die Reduktion mit Dibenzoltitan^[11] oder Triphenylphosphanselenid^[12]. Als stereoselektive Reduktionsmittel erwiesen sich Zinkbromid/Phosphoroxidchlorid^[13], Wolfram(VI)-chlorid/Alkylolithium^[14], Alkalimetall-dicarbonyl(cyclopentadienyl)ferrate^[15], Eisen(III)-chlorid/Butyllithium^[16], Lithiumdiphenylphosphan^[17] sowie Chrom(II)-perchlorat/Ethylendiamin^[18].

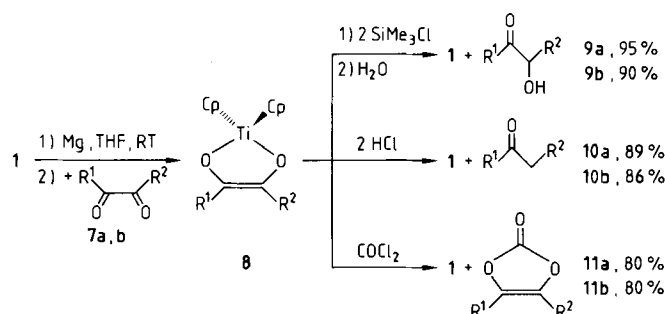
Unter den hier beschriebenen Bedingungen sind sowohl einfache Carbonylfunktionen, Ester, Olefine als auch Ether und Acetale inert. Gesättigte Aldehyde werden erst nach 24 h bei Raumtemperatur zu den Alkoholen reduziert, ohne daß Kupplungsprodukte auftreten. Jedoch reagieren α,β -ungesättigte Aldehyde **4** bei -78°C rasch zu den vicinalen Bis(allylalkoholen) **5**, die als Diastereomerenüberschuß von 30%

zugunsten des *threo*-Racemats anfallen^[19]. Bei Raumtemperatur wird **4** zu den Bis(allyl)ethern **6** reduziert. Vermutlich ist bei tiefer Temperatur die zunächst gebildete radikalische Allyloxytitanespezies so stabil, daß sie unter Pinakolbildung dimerisieren kann, während bei Raumtemperatur die rasche Reaktion mit freiem Aldehyd unter C-O-Bindungsbildung und Desoxygenierung bevorzugt ist (Schema 1).



Schema 1. a: R = CH₃; b: R = *n*-C₃H₇. Verbindung **6b** ist neu; Kp = $50^\circ\text{C}/0.1$ Torr.

Vicinale Diketone **7** reagieren mit „reaktivem Titanocen“ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur rasch zu tiefgrünen Chelatkomplexen **8**^[20], die, wie in Schema 2 gezeigt, bei Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan/Wasser zu Acyloinen **9**, mit wasserfreiem Chlorwasserstoff überraschenderweise und bisher unverständlich zu gesättigten Monoketonen **10** und mit Phosgen zu Vinylencarbonaten **11** führen. Dabei kann **1** stets quantitativ zurückgewonnen werden.



Schema 2. a: R¹ = R² = C₆H₅; b: R¹ = C₆H₅, R² = C₆H₅CH₂. Verbindung **11b** ist neu; Kp = $111^\circ\text{C}/0.04$ Torr.

Arbeitsvorschrift

3: Unter Argon wird eine Suspension von 2.49 g (10 mmol) **1** und 0.24 g (10 mmol) Magnesium in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare, tiefgrüne Lösung entstanden ist. Diese wird auf -78°C abgekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 10 mmol **2** in 20 mL Tetrahydrofuran versetzt. Nach ca. 12 h Stehenlassen bei Raumtemperatur und Abdampfen des Solvens filtriert man den Rückstand über 20 g Silicagel mit 200 mL Hexan/Ether (1:1) und reinigt das Eluat durch Destillation oder Umkristallisieren.

Eingegangen am 5. Februar,
veränderte Fassung am 15. März 1988 [Z 2608]

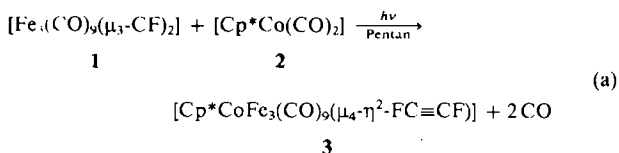
- [1] J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1219.
- [2] E. E. van Tamelen, W. Cretney, N. Klaentschi, J. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 481.
- [3] M. E. Vol'pin, A. A. Belyi, V. B. Shur, Y. I. Lyakhovskii, R. V. Kudryartsev, N. N. Bubnov, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) C5.
- [4] E. E. van Tamelen, H. Rudler, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5253.
- [5] E. Bayer, V. Schung, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3378.
- [6] a) L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, *B. Angew. Chem.* **97** (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 394; b) L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 27.
- [7] J. E. McMurry, M. G. Silvestri, M. P. Fleming, T. Hoz, M. W. Grayston, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 3249.
- [8] S. M. Kupchan, M. Maruyama, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1187.

- [9] M. Berry, S. G. Davies, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 99.
- [10] F. Bertini, P. Grasselli, G. Zubiani, G. Cainelli, *Chem. Commun.* 1970, 144.
- [11] H. Ledon, I. Ikatchenko, D. Young, *Tetrahedron Lett.* 1979, 173.
- [12] D. L. J. Clive, C. V. Denyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 253.
- [13] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* 1959, 112.
- [14] K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6538.
- [15] W. P. Giering, M. Rosenblum, J. Tancrede, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7170.
- [16] T. Fujisawa, K. Sugimoto, H. Ohta, *Chem. Lett.* 1974, 883.
- [17] E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4070.
- [18] J. R. Hanson, *Synthesis* 1974, 1.
- [19] Bestimmt durch 400 MHz-¹H-NMR-Analyse. Laut Vergleich mit authentischer *threo*/*erythro*-Isomerenmischung liegt die Resonanz des zur Hydroxygruppe α -ständigen Protons im *threo*-Isomer bei um 0.2 ppm höherem Feld als die des entsprechenden Protons im *erythro*-Isomer. Zur Pinakolisierung α,β -ungesättigter Aldehyde vgl. auch Y. Handa, J. Inanaga, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5717.
- [20] Vgl. C. Floriani, G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 790.

Aufbau von Difluorethin als Ligand durch Kupplung zweier Fluormethylidineliganden**

Von *Dieter Lentz** und *Heike Michael*

Difluorethin $F-C\equiv C-F$ ist ein extrem instabiles Molekül^[1], so daß ausgehend von ihm die Synthese von Difluorethinkomplexen nicht möglich erscheint. Uns ist es nun gelungen, durch C-C-Bindungsknüpfung zwischen den beiden Fluormethyldinliganden von **1**^[2] bei der Clustererweiterung mit **2** [$Cp^* = C_5(CH_3)_5$] einen Difluorethylinliganden aufzubauen.



Der *closo*-Cluster **1** reagiert mit **2** in übersichtlicher Reaktion unter Abspaltung zweier Carbonylliganden zu **3**^[3]. Das Cp*Co-Fragment liefert nach den Wade-Regeln^[4] zwei Gerüstelektronen, so daß bei seinem Einbau in den Cluster **1** wieder eine *closo*-Struktur erwartet wird. Die Wade-Regeln geben allerdings keine Auskunft darüber, welche der möglichen *closo*-Strukturen (Abb. 1) vorliegt.

Nach der Kristallstrukturuntersuchung (Abb. 2)^[5] enthält die Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich außer in der Orientierung nicht

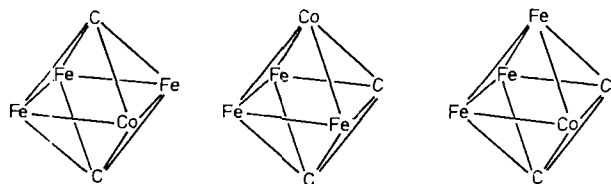


Abb. 1. Schematische Darstellung der möglichen Strukturisomere von 3.

[*] 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 und von der BASF AG (Überlassung von Pentacarhonylreisen) gefördert. Herrn Prof. Dr. J. Fuchs, Berlin, danken wir für seine Hilfe bei der Kristallstrukturuntersuchung.

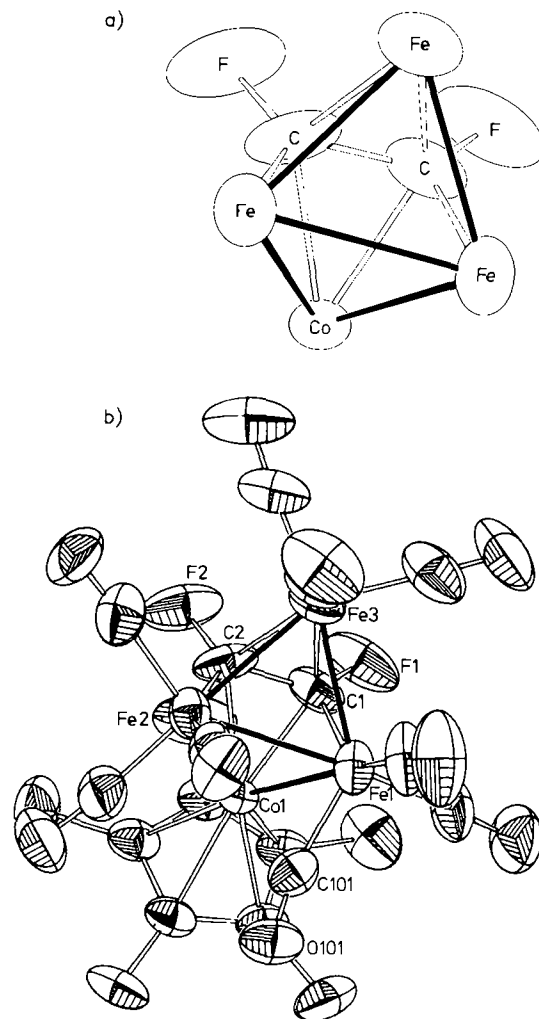


Abb. 2. a) Struktur von **3** ohne Ligandensphäre. b) Struktur von **3** (Molekül 1) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Molekül 1/11: Co1-Fe1 244.5(2)/245.7(2), Co1-Fe2 259.1(2)/257.9(2), Fe1-Fe2 263.3(2)/265.1(2), Fe1-Fe3 249.7(3)/251.1(2), Fe2-Fe3 254.2(3)/252.8(2), Co1-C1 196(2)/198.0(8), Co1-C2 202.5(9)/199.4(8), Fe1-C1 192.4(9)/195.0(8), Fe2-C2 192.1(1)/193.4(9), Fe3-C1 202.1(9)/202.6(9), Fe3-C2 208(2)/207.1(8), Fe1-C101 182(2)/177(1), Co1-C101 243.7(9)/252(1), C1-C12 145(2)/143(2); Co1-Fe1-Fe3 92.1(1)/91.0(1), Co1-Fe2-Fe3 87.8(1)/87.9(1), Fe2-Fe1-C1 72.1(4)/72.2(3), Fe1-Fe2-C2 71.9(4)/71.2(3), Fe1-C1-C2 107.6(7)/106.7(6), Fe1-C1-Fe1 131.1(8)/132.1(6), Co1-C1-Fe3 126.6(6)/124.5(5), Fe2-C2-C1 108.4(7)/109.8(6), Fe2-C2-F2 131.4(9)/129.2(7), Co1-C2-Fe3 120.2(6)/121.4(4), Co1-C101-O101 124.9(8)/122.4(7), Fe1-C101-O101 165.7(9)/170.3(9).

wesentlich unterscheiden. Die Metallatome und die Difluorethin-Kohlenstoffatome bilden ein stark verzerrtes Oktaeder. Die Metall-Metall-Abstände liegen zwischen 244.5(2) und 265.1(2) pm. Der kurze Abstand Co1-Fe1 wird dadurch hervorgerufen, daß ein Carbonylligand an Fe1 zu Co1 hingeneigt ist und damit als halbverbrückender Ligand fungiert. Die beiden Metalldreiecke Co1, Fe1, Fe2 und Fe1, Fe2, Fe3 schließen einen Winkel von 112° ein (Schmetterlingsstruktur). Die Metall-Kohlenstoff-Abstände vom Difluorethinliganden zu Fe1 und Fe2 sind mit 192(1) pm deutlich kürzer als die zu den beiden übrigen Metallatomen Co1 und Fe3 (196(2) bis 208(2) pm). Selbstverständlich ist die C-C-Bindung des Difluorethinliganden mit 145(2)/143(2) pm durch die Koordination an vier Metallatome stark gedehnt, und die C-C-F-Einheit ist gewinkelt, d. h. das koordinierte Difluorethin hat seine Identität verloren und ist als Bestandteil des *closo*-Clusters anzusehen.

Schmetterlingsstrukturen mit Alkinliganden sind zwar bei Osmium ($[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{R}_2)]^{[6]}$) und Ruthenium