

Isolierung und spontane Enantiomerentrennung von achtfach koordinierten Samariumkomplexen**

Mikael Håkansson,* Marcus Vestergren, Björn Gustafsson und Göran Hilmersson

Während zahlreiche vier- und sechsfach koordinierte Komplexe als geometrische und optische Isomere isoliert worden sind, bleibt die Isolierung entsprechender Komplexe mit der Koordinationszahl Acht eine große Herausforderung für Syntheschemiker. Achtfach koordinierte Komplexe sind normalerweise labil, da zwischen den am häufigsten vorkommenden Strukturen geringe Energieunterschiede und somit auch niedrige Energiebarrieren für ihre gegenseitige Umwandlung bestehen.^[1a] Nur zwei Stereoisomerenpaare achtfach koordinierter Komplexe sind strukturell charakterisiert worden, nämlich die Diastereomere *cis*- und *trans*-[SmI₂{O(CH₂CH₂OCH₃)₂}₂]^[2] sowie *cis*- und *trans*-[ReH₂(mhp)₂(PPh₃)₂]PF₆ (mhp = Monoanion von 2-Methyl-6-hydroxypyridin).^[3] Wir berichten hier über die spontane Enantiomerentrennung der konfigurativ chiralen^[1b] achtfach koordinierten Komplexe **Δ-1** und **Λ-1**^[4] (dme = 1,2-Dimethoxyethan). Eine racemische Phase **2** mit Konformationsisomeren wurde ebenfalls isoliert.^[5]

Δ -[SmI ₂ (dme) ₃]	Δ -1
Λ -[SmI ₂ (dme) ₃]	Λ -1
<i>rac</i> -[SmI ₂ (dme) ₃]	2

Die Chemie der zweiwertigen Lanthanoide – auf Sm, Eu und Yb sowie seit kurzem Tm^[6] beschränkt – entwickelt sich gegenwärtig schnell. Nach den Pionierarbeiten von Kagan et al.^[7] waren Lösungen von SmI₂ in THF im Handel erhältlich und wurden als selektive Ein-Elektronen-Reduktionsmittel in den verschiedensten Reaktionen genutzt.^[8] Die Hauptkomponente in diesen THF-Lösungen ist wahrscheinlich der siebenfach koordinierte Komplex [SmI₂(thf)₅], dessen pentagonal-bipyramidale Konfiguration auch bei den aus THF/DME-Gemischen isolierten Komplexen [SmI₂(dme)(thf)₃] und [SmI₂(dme)₂(thf)] nachgewiesen wurde.^[9]

Samarium reagiert problemlos mit 1,2-Diäthoxyethan in DME bei 50 °C unter Bildung einer dunkelblauen Lösung von SmI₂.^[10] Aus dieser Lösung konnten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei –20 °C Kristalle erhalten werden. Sieben verschiedene bei Raumtemperatur aus den Lösungen isolierte Kristalle wurden zur Röntgenstrukturanalyse verwendet.^[11]

Drei von ihnen enthielten Δ -1 und vier Λ -1 (Abbildung 2). Die Zuordnung der chiralen Raumgruppe $P2_1$ und die Bestimmung der absoluten Konfiguration waren eindeutig und schlüssig, da keine Anzeichen für racemische Formen vorlagen. Durch die Kristallstrukturanalyse^[11] der bei –20 °C isolierten Kristalle konnte die racemische Form **2** nachgewiesen werden (Abbildung 3).^[5] Anscheinend führt die Kristallisation bei –20 °C zu racemischem **2**, während bei Raumtemperatur ein Konglomerat des Δ -1- und Λ -1-Enantiomers auftritt. Die chiralen Kristalle können manuell unter dem Mikroskop bei polarisiertem Licht getrennt werden, aber wegen ihrer intensiven Farbe ist dieses Verfahren zur Isolierung größerer Mengen unpraktisch. Solche manuell getrennten Kristalle können aber als Impfkristalle genutzt werden, um aus übersättigten Lösungen der Racemform Kristalle eines einzigen Enantiomers zu erzeugen – eine Methode, die als bevorzugte Kristallisation bekannt ist.^[12] Zur Zeit ermitteln wir optimale Bedingungen für dieses Verfahren.

Die Struktur von **1** ähnelt einem Propeller: Die I-Sm-I-Achse bildet die Propellerwelle mit den drei Sm-dme-Ringen als Flügel (Abbildung 1 und 2). Die Enantiomere Δ -1 und Λ -1

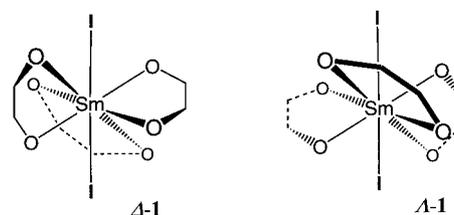


Abbildung 1. Schematische Darstellung der propellerartigen Struktur der Enantiomere **1** (die Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt).

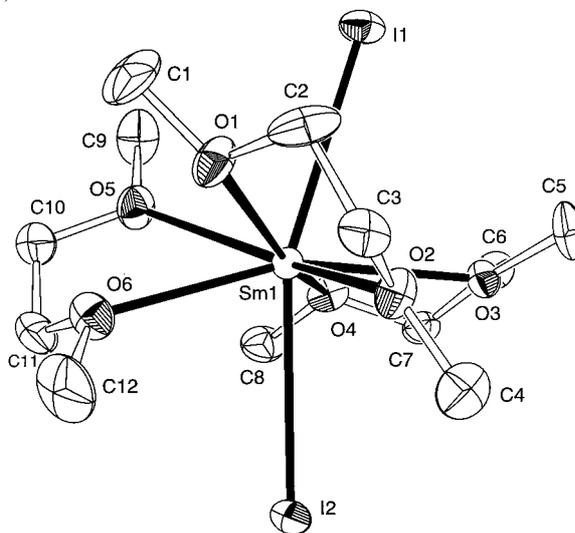


Abbildung 2. Molekülstruktur von Δ -1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sm1-I1 3.3550(8), Sm2-I2 3.3832(8), Sm1-O1 2.666(7), Sm1-O2 2.656(7), Sm1-O3 2.681(6), Sm1-O4 2.678(6), Sm1-O5 2.669(7), Sm1-O6 2.660(6); O2-Sm1-O6 100.4(2), O2-Sm1-O1 60.8(2), O6-Sm1-O1 65.6(2), O2-Sm1-O5 153.9(2), O6-Sm1-O5 60.2(2), O1-Sm1-O5 93.9(3), O2-Sm1-O4 134.7(2), O6-Sm1-O4 114.8(2), O1-Sm1-O4 160.1(2), O5-Sm1-O4 71.4(2), O2-Sm1-O3 73.58(19), O6-Sm1-O3 160.51(19), O1-Sm1-O3 123.1(2), O5-Sm1-O3 130.5(2), O4-Sm1-O3 63.7(2), O2-Sm1-I1 96.65(15), O6-Sm1-I1 123.42(14), O1-Sm1-I1 77.43(18), O5-Sm1-I1 82.55(17), O4-Sm1-I1 87.23(14), O3-Sm1-I1 76.01(12), O2-Sm1-I2 84.97(15), O6-Sm1-I2 77.28(13), O1-Sm1-I2 121.32(18), O5-Sm1-I2 105.39(17), O4-Sm1-I2 76.55(14), O3-Sm1-I2 83.67(12), I1-Sm1-I2 158.18(2).

[*] Dr. M. Håkansson, M. Vestergren, B. Gustafsson
Department of Inorganic Chemistry
Chalmers University of Technology
S-412 96 Göteborg (Schweden)
Fax: (+46)31-772-2846
E-mail: hson@inoc.chalmers.se

Dr. G. Hilmersson
Organic Chemistry, Department of Chemistry
Göteborg University, S-412 96 Göteborg (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish Natural Science Research Council (NFR) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

entsprechen somit einem rechts- bzw. linksgängigen Propeller. Die Geometrie in **1** ist verzerrt. Dadurch, daß die „Propeller“-Achse zu einem der „Flügel“ geneigt ist, kann man fast von einer äquatorialen Konformation sprechen. Die Sm-I- und Sm-O-Abstände sind normal, d. h. etwas länger als in den siebenfach koordinierten thf/dme-Komplexen.^[9] Nach einer Analyse der 28 von den Ligandendonatoratomen gebildeten Winkel ist die Koordinationsgeometrie in **1** am besten mit einer verzerrt hexagonalen Bipyramide oder alternativ einem verzerrt trigonalen Dodekaeder zu beschreiben.^[13]

Das Samariumion und die dme-Liganden bilden in **1** Fünfringe, die chirale Konformationen aufweisen. Bemerkenswert ist, daß in Δ -**1** alle drei Ringe die λ -Konformation (d. h. $\Delta\lambda\lambda\lambda$) zeigen, während sie in Λ -**1** als δ -Konformere (d. h. $\Lambda\delta\delta\delta$) vorliegen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich die C2-C3-, C5-C6- und C10-C11-Bindungen bevorzugt parallel zu der entlang I-Sm-I verlaufenden ungefähren C_3 -Achse ausrichten (Abbildung 2). Nach Untersuchungen sechsfach koordinierter oktaedrischer Komplexe mit drei zweizähligen Liganden sind die lel_3 -Moleküle stabiler als ihre Diastereomere $\Delta\delta\delta\delta$ und $\Lambda\lambda\lambda\lambda$.^[14]

Die Elementarzelle von **2** enthält zwei unabhängige Moleküle;^[15, 16] eines ähnelt sehr stark **1**, während beim anderen besonders der 180° -Winkel der I-Sm-I-Achse auffällt (Abbildung 3). Leider sind die Kohlenstoffatome in diesem

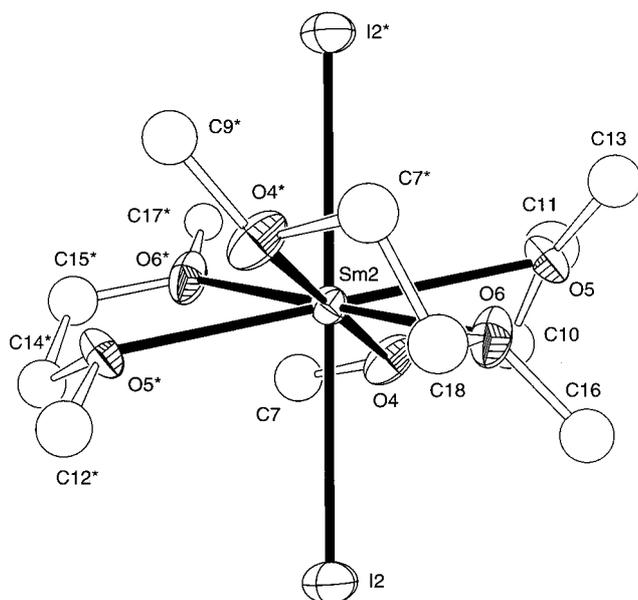


Abbildung 3. Molekülstruktur des fehlgeordneten geometrischen Isomers im Kristall von **2**. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die Hälfte der fehlgeordneten C-Atome angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Sm2-I2 3.3003(13), Sm2-O4 2.690(10), Sm2-O5 2.746(9), Sm2-O6 2.652(10); O6-Sm2-O4 116.2(3), O6-Sm2-O4* 63.8(3), O6-Sm2-O5 63.3(3), O4-Sm2-O5 64.6(3), O6-Sm2-O5* 116.7(3), O4-Sm2-O5* 115.4(3), O6-Sm2-I2 78.9(2), O6*-Sm2-I2 101.1(2), O4-Sm2-I2 78.8(2), O4*-Sm2-I2 101.2(2), O5-Sm2-I2 102.3(2), O5*-Sm2-I2 77.7(2). Symmetrie-Code: $-x + 1/2, -y + 1/2, -z$.

„linearen“ Isomer fehlgeordnet, aber mit einem Modell auf der Grundlage eines 50:50-Enantiomergemischs ließ sich dieses Problem gut lösen. Die lineare I-Sm-I-Anordnung

wurde auch beim achtfach koordinierten Komplex $trans$ -[SmI₂{O(CH₂CH₂OCH₃)₂]₂^[2] nachgewiesen, aber dessen Inversionszentrum im Zentralatom schließt das Auftreten von Chiralität aus.

Da die Kristalle von **1** einige Zeit an Luft stabil sind, ist dieser Feststoff eine interessante Alternative zu den käuflichen THF-Lösungen von SmI₂. Zudem könnten konfigurativen chirale glyme-Komplexe von SmI₂ als Reagentien in enantioselektiven Synthesen verwendet werden, vorausgesetzt, die schnelle Racemisierung in Lösung kann verhindert werden.^[17] Deshalb ist es wichtig, die Energiebarriere der gegenseitigen Umwandlung von Δ -**1** und Λ -**1** in Lösung zu bestimmen. Obwohl achtfach koordinierte Komplexe offenkundig labil sind, sind die Chelatkomplexe [Ta(S₂CNMe₂)₄]⁺^[18] und [W(bmpd)_n(mpic)_{n-4}]^[19] (bmpd = 5-*tert*-Butyl-2-sulfanylpyrimidinato, mpic = 5-Methylpicolinato) auf der NMR-Zeitskala stereochemisch stabil, und *cis*- sowie *trans*-[ReH₂(mhp)₂-(PPh₃)₂][PF₆]^[3] erfahren in Lösung auch bei Raumtemperatur keine strukturellen Veränderungen. Abbildung 4 läßt erken-

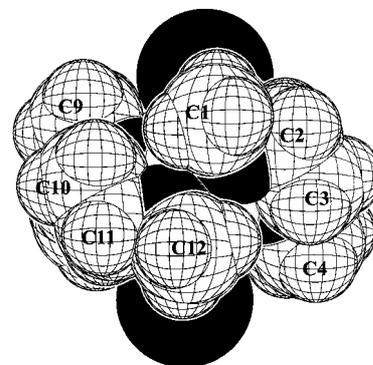


Abbildung 4. Modell der Struktur von **1**. Man erkennt die sterische Behinderung eines Sauerstoffangriffs am Sm-Zentralatom durch die Methylgruppen (z. B. C1 und C12).

nen, daß die Methylgruppen der dme-Liganden erheblich zur sterischen Überfüllung in **1** beitragen, so daß eine Racemisierung den Bruch einer Bindung voraussetzen würde.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon und unter Verwendung von Schlenk- oder Tieftemperatur-Methoden^[20] durchgeführt.

Samariumspäne (0.080 g, 0.53 mmol) und 1,2-Diiodethan (0.072 g, 0.26 mmol) wurden in DME (10 mL) bei 50°C 3 h mit Ultraschall behandelt. Nachdem sich die Feststoffe aus der erhaltenen Suspension bei 50°C abgesetzt hatten (Zentrifugieren, falls notwendig), wurde die überstehende, dunkelblaue Lösung mit einer Spritze in einen anderen Schlenk-Kolben überführt. (Höhere Ausbeuten können durch zusätzliche Extraktion mit DME erreicht werden.) Nach 24 h bei Raumtemperatur kristallisierten zur Kristallstrukturanalyse geeignete, purpurfarbene, fast schwarze Kristalle von Δ -**1** und Λ -**1** aus. Die dunkelblaue Mutterlauge wurde entfernt (siehe unten), und die Kristalle wurden mit DME (2×1 mL) gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.031 g (18 %). IR (Nujol, Fluorolube): $\tilde{\nu} = 2923$ (s), 2853 (m), 1450 (m), 1372 (w), 1242 (w), 1192 (m), 1116 (m), 1060 (s), 1029 (m), 861 cm^{-1} (m).

Aus der dunkelblauen Mutterlauge des obigen Ansatzes kristallisierten nach 24 h bei -20°C purpurfarbene Kristalle von **2** aus. Diese wurden mit DME gewaschen (2×1 mL) und kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.034 g (19 %). IR (Nujol, Fluorolube): $\tilde{\nu} = 3009$ (w), 2925 (s), 2828 (m), 1455 (s), 1365 (w), 1241 (w), 1191 (m), 1114 (s), 1064 (s), 1027 (s), 860 (m), 722 cm^{-1} (w).

Unter Argon zersetzen sich die Kristalle von **1** und **2** oberhalb 200 °C ohne zu schmelzen, aber bei Raumtemperatur sind sie längere Zeit stabil. An Luft zersetzen sie sich bemerkenswert langsam; erst nach mehreren Minuten waren die Kristalle mit einer dünnen Schicht von gelben Sm^{III}-Spezies bedeckt. **1** und **2** sind nahezu unlöslich in Diethylether und Toluol. Die Löslichkeit in DME beträgt ungefähr 0.01 mol L⁻¹.

Eingegangen am 21. Januar 1999 [Z12946]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2199–2201

Stichwörter: Enantiomerentrennung • Isomere • Koordinationschemie • Samarium

- [1] a) D. L. Kepert in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, S. 83–95; b) J. M. Harrowfield, S. B. Wild in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, S. 195.
- [2] A. Sen, V. Chebolu, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1821.
- [3] M. Leeaphon, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1424.
- [4] Wir benennen die Enantiomere Δ -**1** und Λ -**1** in Analogie zu den bekannten chiralen sechsfach koordinierten Komplexen.
- [5] Eine Strukturbestimmung der racemischen Phase wurde kürzlich veröffentlicht: W. J. Evans, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1998**, 17, 3361.
- [6] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 133.
- [7] a) J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 5; b) P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693.
- [8] a) G. A. Molander, C. R. Harris, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 307; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29.
- [9] W. J. Evans, T. S. Gummshheimer, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8999.
- [10] Wenn ein gewöhnliches Reinigungsbad zur Ultraschallbehandlung verwendet wird, können Samariumspäne anstelle des teureren Pulvers eingesetzt werden.
- [11] Kristallstrukturanalyse von Λ -**1** (SmI₂O₆C₁₂H₃₀): Kristallabmessungen 0.1 × 0.1 × 0.1 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁ (Nr. 4), $a = 8.4797(15)$, $b = 10.601(3)$, $c = 12.3120(15)$ Å, $\beta = 93.743(12)^\circ$, $V = 1104.4(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.028$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$, MoK α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -Scans, $T = -130^\circ\text{C}$, Psi-Scans (abs. Bereich 0.915–0.995), $\mu = 5.47$ mm⁻¹. Die Verfeinerung gegen F^2 für 2060 Reflexe und 196 Parameter ergab $R1 = 0.023$ und $wR2 = 0.060$ für $I > 2.0\sigma(I)$. Die Sm-, I-, O- und C-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die H-Atome wurden in berechneten Positionen nach einem Reitermodell verfeinert. Max./min. Restelektronendichte = 0.56/–0.59 e Å⁻³; Flack-Parameter –0.02(3). Ähnliche Daten wurden für Δ -**1** erhalten. Kristallstrukturanalyse von **2** (SmI₂O₆C₁₂H₃₀): Kristallabmessungen 0.2 × 0.1 × 0.1 mm, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 25.059(7)$, $b = 13.157(4)$, $c = 14.598(6)$ Å, $\beta = 115.74(2)^\circ$, $V = 4335(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.067$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$, MoK α -Strahlung, $\omega/2\theta$ -Scans, $T = -130^\circ\text{C}$, Psi-Scans (abs. Bereich 0.777–0.998), $\mu = 5.575$ mm⁻¹. Die Verfeinerung gegen F^2 für 3818 Reflexe und 186 Parameter ergab $R1 = 0.041$ und $wR2 = 0.11$ für $I > 2.0\sigma(I)$. Die Sm-, I-, O- und geordneten C-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern, die fehlgeordneten C-Atome isotrop mit SOFs bei 0.5 verfeinert. Die H-Atome wurden nach einem Reitermodell verfeinert, wobei die H-Atome der fehlgeordneten C-Atome nicht positioniert wurden. Max./min. Restelektronendichte = 1.48/–1.61 e Å⁻³. Beide Strukturen wurden unter Verwendung von SHELXS und SHELXL-97 gelöst bzw. verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114182 (Λ -**1**) und CCDC-114183 (**2**) 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 (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

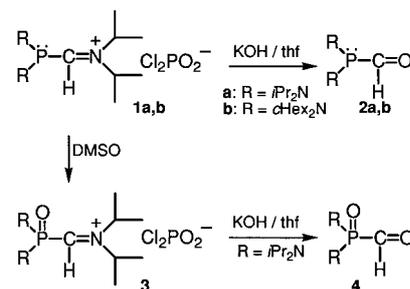
- [12] D. Gernez, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1866**, 63, 843.
- [13] C. W. Haigh, *Polyhedron* **1995**, 14, 2871.
- [14] E. J. Corey, J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2620.
- [15] Da die Raumgruppe zentrosymmetrisch ist, ist das Enantiomer jedes geometrischen Isomers in der Elementarzelle vorhanden. **2** liegt deshalb racemisch vor.
- [16] Das sehr seltene Auftreten von geometrischen Isomeren achtfach koordinierter Komplexe im gleichen Kristall wurde bei [V(S₂CMe)₄] und [Sn(O₂CMe)₄] bereits festgestellt: L. Fanfani, A. Nunzi, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzari, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1298; N. W. Alcock, V. L. Tracy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 80.
- [17] R. C. Fay, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 154, 99.
- [18] C. J. Donahue, E. J. Kosinski, V. A. Martin, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1997.
- [19] K. Mikami, M. Yamaoka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4501.
- [20] M. Håkansson, *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 222.

Neuartige stabile Aldehyde: Formylphosphane und Formylphosphanoxide**

Déborah Amsallem, Heinz Gornitzka, Antoine Bacciredo und Guy Bertrand*

Bisher wurden nur wenige stabile Derivate hergestellt, in denen eine Formylgruppe direkt an ein schweres Atom der 14. oder 15. Gruppe gebunden ist. Nur zwei Formylsilane konnten isoliert werden.^[1] Auch wenn β -, γ - und ω -phosphorylierte Aldehyde gebräuchliche Reagentien sind,^[2] wurden α -Phosphor-substituierte Aldehyde nicht einmal spektroskopisch charakterisiert.^[3] Allerdings sind viele stabile maskierte Derivate bekannt,^[4] z. B. das Hydrat der Formylphosphonsäure, das ein antiviral wirksames Mittel ist.^[5] Wir berichten hier über die Synthese und die Charakterisierung der Formylphosphane **2a, b** und des Formylphosphanoxids **4** (siehe Schema 1) sowie über die Kristallstruktur von **2b**.

Versetzt man die Iminiumsalze **1a, b**^[6] bei Raumtemperatur mit einer Suspension von KOH in THF, so erhält man die Formylphosphane **2a, b**, die als gelbes Öl (78% Ausbeute) bzw. als weiße Kristalle (82% Ausbeute) isoliert wurden (Schema 1). Das ³¹P-NMR-Signal von **2a** bei $\delta = 68.1$ ist durch



Schema 1. Synthese der Formylphosphane **2a, b** und des Formylphosphanoxids **4**.

[*] Dr. G. Bertrand, D. Amsallem, Dr. H. Gornitzka, Dr. A. Bacciredo
Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 04 (Frankreich)
Fax: (+33)5-61-55-82-04
E-mail: gbertran@ramses.ups-tlse.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert.