

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, XXXII¹⁾**Retention der Konfiguration bei Reaktionen an der Fe – J- und Fe – CH₃-Bindung optisch aktiver Komplexe**

Henri Brunner* und Georg Wallner

Chemisches Institut der Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31

Eingegangen am 18. Juli 1975

Die optisch reinen Verbindungen $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{J}$ ((-)-1) und $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ ((-)-2) mit $\text{PPh}_2\text{R}^* = (\text{S})\text{-}(+)\text{-}_{365}\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ wurden mit Cl_2 , Br_2 , I_2 bzw. LiCH_3 umgesetzt (Reaktionen a – f, Schema 1). Die Reaktionen verlaufen unter überwiegender Erhaltung der Konfiguration am Eisenatom. Das unterschiedliche Ausmaß der Epimerisierung der nicht umgesetzten Ausgangsmaterialien und der isolierten Reaktionsprodukte wird auf die Pseudorotation einer Zwischenstufe mit 5 Substituenten am Eisenatom zurückgeführt. – Die optisch aktiven Komplexe $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{Br}$ ((-)-3) und $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{Cl}$ ((-)-4) epimerisieren in Lösung nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Optically Active Transition Metal Complexes, XXXII¹⁾**Retention of Configuration in Reactions at the Fe – I and Fe – CH₃ Bond of Optically Active Complexes**

The optically pure compounds $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{I}$ ((-)-1) and $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ ((-)-2) with $\text{PPh}_2\text{R}^* = (\text{S})\text{-}(+)\text{-}_{365}\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ were reacted with Cl_2 , Br_2 , I_2 , and LiCH_3 , respectively (reactions a – f, scheme 1). The reactions occur with predominant retention of configuration at the iron atom. The varying degree of epimerization of the unreacted starting materials and of the isolated reaction products are explained by the pseudorotation of an intermediate with 5 substituents at the iron atom. – The optically active complexes $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{Br}$ ((-)-3) and $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{Cl}$ ((-)-4) epimerize in solution according to a 1st order rate law.

Optisch aktive metallorganische Verbindungen mit 4 verschiedenen Substituenten am Eisenatom sind in letzter Zeit in größerer Zahl dargestellt worden^{2–10)}. Mit ihrer Hilfe

¹⁾ XXXI. Mittel.: H. Brunner, T. Burgemeister und J. Wachter, Chem. Ber. 108, 3349 (1975).²⁾ H. Brunner und E. Schmidt, J. Organomet. Chem. 21, P 53 (1970).³⁾ H. Brunner und M. Vogel, J. Organomet. Chem. 35, 169 (1972).⁴⁾ H. Brunner und E. Schmidt, J. Organomet. Chem. 36, C 18 (1972).⁵⁾ A. Davison und D. L. Reger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9237 (1972).⁶⁾ H. Brunner und E. Schmidt, J. Organomet. Chem. 50, 219 (1973).⁷⁾ T. C. Flood und D. L. Miles, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6460 (1973).⁸⁾ A. Davison, W. C. Krusell und R. C. Michaelson, J. Organomet. Chem. 72, C 7 (1974).⁹⁾ A. Davison und N. Martinez, J. Organomet. Chem. 74, C 17 (1974).¹⁰⁾ P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 13, 2457 (1974).

wurde die Stereochemie folgender Reaktionen hinsichtlich der Konfiguration am Eisenatom untersucht¹¹⁻¹³: SO₂-Einschiebung in die Fe-Alkyl-Bindung^{7,10}, Decarbonylierung^{9,10,14}, Jodspaltung der Fe-Acyl-Bindung¹⁴, Umesterung und LiCH₃-Reaktion der Fe-Ester-Bindung^{2,4,6}. Ähnliche Studien wurden mit getrennten Diastereomeren von C₅H₅Fe(CO)[P(C₆H₅)₃]COCH₂CH(CH₃)(C₆H₅), von (1-CH₃-3-C₆H₅-C₅H₃)Fe(CO)-[P(C₆H₅)₃]COCH₃ und von (1-CH₃-3-C₆H₅-C₅H₃)Fe(CO)[P(C₆H₅)₃]CH₃ durchgeführt^{10,15-17}.

Der leicht in optisch reiner Form zugängliche Ligand (S)-(+)₃₆₅-(C₆H₅)₂PN(CH₃)CH-(CH₃)(C₆H₅)¹⁹, im folgenden mit PPh₂R* abgekürzt (siehe Schema), wurde als optisch aktiver Hilfsstoff zur Darstellung der optisch reinen Verbindungen (-)₃₆₅-C₅H₅Fe(CO)-(PPh₂R*)J ((-)-1) und (-)₃₆₅-C₅H₅Fe(CO)(PPh₂R*)CH₃ ((-)-2) benützt¹⁹. Ausgehend von diesen Verbindungen sollte die Stereochemie der Umsetzungen mit verschiedenen Halogenen sowie mit Methylithium untersucht werden. Mit Hilfe von chemischen Korrelationen sollte geklärt werden, ob die Reaktionen unter Retention oder Inversion der Konfiguration am Eisenatom ablaufen.

Präparative Vorarbeiten

Ausgehend von der Jod-Verbindung 1 und der durch Umsetzung von 1 mit LiCH₃ zugänglichen Methyl-Verbindung 2 wurden die Reaktionen a-f in Schema 1 präparativ in 0.2-0.4-mmol-Ansätzen untersucht. Die Reaktionsmischungen wurden durch Chromatographie an SiO₂ mit C₆H₆ bzw. CH₂Cl₂ aufgearbeitet. In Tab. 3 sind die Eigenschaften und analytischen Daten der Verbindungen 1-4 sowie die Ausbeuten der Reaktionen a-d zusammengefaßt. In den Reaktionen e und f bilden sich Produktgemische, die nicht getrennt werden konnten.

Bei der Umsetzung von C₅H₅Fe(CO)J mit dem Liganden PPh₂R* entstehen die beiden sich nur in der Konfiguration am Fe-Atom unterscheidenden Diastereomeren (+)₃₆₅- und (-)₃₆₅-C₅H₅Fe(CO)(PPh₂R*)J ((+)-1 und (-)-1) in etwa gleichen Mengen¹⁹. Dieses Diastereomerenverhältnis von nahezu 1:1 bleibt bei den Umsetzungen a und b weitgehend erhalten. Bei den Reaktionen c-f stellen sich die später beschriebenen Epimerisierungsgleichgewichte ein. Wie bei Verbindung 1 unterscheiden sich die diastereomeren (+)- und (-)-Formen auch in den Verbindungen 2-4 in der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl-, N-Methyl- und C-Methyl-Signale (Tab. 1). Zur Bestimmung der Isomerenverhältnisse durch ¹H-NMR-Integration eignen sich besonders die N-Methyl-Signale.

¹¹) H. Brunner, Ann. N. Y. Acad. Sci. **239**, 213 (1974).

¹²) H. Brunner, Top. Curr. Chem. **56**, 67 (1975).

¹³) H. Brunner, in The Organic Chemistry of Iron, Academic Press, New York-London 1975, im Druck.

¹⁴) H. Brunner und J. Strutz, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 446 (1974).

¹⁵) T. G. Attig, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. **51**, C 21 (1973).

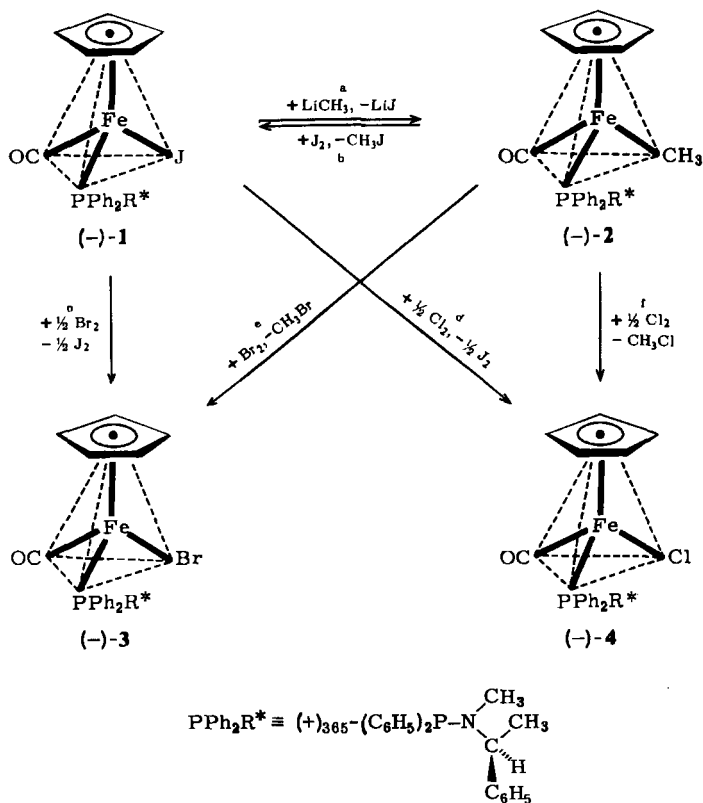
¹⁶) T. G. Attig und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. **82**, 397 (1974).

¹⁷) T. G. Attig und A. Wojcicki, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 262 (1974).

¹⁸) H. Brunner und W. Rambold, Angew. Chem. **85**, 1118 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1013 (1973).

¹⁹) H. Brunner und W. Nowak, Z. Naturforsch., im Druck.

Schema 1


 Tab. 1. Chemische Verschiebungen der $(+)_{365}$ - und $(-)_{365}$ -Formen der Verbindungen 1–4 in C_6D_6 gegen TMS extern (τ -Werte in ppm)^{a, b, c)}

Zuordnung	(-)-2	(+)-2	(-)-1	(+)-1	(-)-3	(+)-3	(-)-4	(+)-4
$\text{Fe}-\text{CH}_3$	² 10.36	² 10.36						
$J_{\text{CH}_3-\text{P}}$	6	6						
$\text{C}-\text{CH}_3$	² 9.10	² 9.28	² 9.20	² 9.22	² 9.17	² 9.19	² 9.29	² 9.32
$J_{\text{CH}_3-\text{CH}}$	7	7	7	7	7	7	7	7
$\text{N}-\text{CH}_3$	² 8.57	² 8.48	² 8.47	² 8.37	² 8.44	² 8.37	² 8.62	² 8.57
$J_{\text{CH}_3-\text{P}}$	7	7	7	8	8	8	8	8
C_5H_5	² 6.55	² 6.59	² 6.52	² 6.55	² 6.57	² 6.60	² 6.64	² 6.70
$J_{\text{C}_5\text{H}_5-\text{P}}$	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
CH		⁴ 5.97		⁴ 5.30		⁴ 5.24		⁴ 5.10
$J_{\text{CH}-\text{CH}_3}$		7		7		7		7
C_6H_5		^m 3.50		^m 3.47		^m 3.44		^m 3.70

a) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; m = Multipllett (Zentrum).

b) Die Signalintensitäten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

c) Kopplungskonstanten J in Hz.

Die im experimentellen Teil angegebenen ν_{CO} -Frequenzen der IR-Spektren von **1**–**4** zeigen in der Reihe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{X}$ mit $\text{X} = \text{CH}_3, \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}$ den gleichen Gang, wie er für die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{X}$ beobachtet wurde²⁰⁾. Beim Versuch, Massenspektren der Halogenide **3** und **4** aufzunehmen, wurden nur die m/e -Werte für den Liganden PPh_2R^* und dessen Bruchstücke gefunden. Die flüchtige Methylverbindung **2** dagegen ergibt den Molekülpeak und die durch metastabile Peaks gestützte Fragmentierung, die im experimentellen Teil aufgeführt ist.

Stereochemische Untersuchungen

Ausgangspunkt der stereochemischen Untersuchungen war die Verbindung $(-)_365\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{J}$ ((-)-**1**). Sie läßt sich aus dem bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit PPh_2R^* entstehenden Diastereomerenpaar $(+)-1/(-)-1$ als schwerlösliche Komponente relativ leicht in größeren Mengen optisch rein darstellen^{19,*)}.

Bei allen Reaktionen a–f wurden die optisch reinen Ausgangsprodukte $(-)-1$ bzw. $(-)-2$ eingesetzt. Die Methyl-Verbindung **2** entsteht aus $(-)-1$ in Reaktionsschritt a zwar im Isomerenverhältnis $(+)-2/(-)-2 = 32/68$, das schwerlösliche $(-)-2$ kann jedoch durch fraktionierte Kristallisation leicht von $(+)-2$ abgetrennt werden.

Bei der elektrophilen Spaltung von Fe–Alkyl-Verbindungen mit J_2, HJ bzw. HgJ_2 wurde festgestellt, daß auch das zurückgewonnene Ausgangsmaterial zum Teil epimerisiert ist¹⁷⁾. Daher wurden die Molverhältnisse aller Ansätze so gewählt, daß nur etwa die Hälfte des Ausgangsmaterials umgesetzt wurde. Die optische Reinheit der Reaktionsprodukte wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration der *N*-CH₃-Signale bestimmt; der Epimerisierungsgrad der Ausgangsmaterialien wurde anhand der Intensitäten der *N*-CH₃-Signale bzw. der Drehwerte abgeschätzt (Tab. 2). Um während der Aufarbeitung eine Veränderung der Isomerenverhältnisse gegenüber dem Reaktionsgemisch zu vermeiden, wurde bei der Chromatographie besonders darauf geachtet, nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt quantitativ zu trennen und zu sammeln.

Tab. 2. Isomerenverhältnisse und Drehwerte der Reaktionsprodukte und des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials in den Umsetzungen a–e von Schema 1

Reaktion	Reaktionsprodukt	$[\alpha]_{365}^{20}$ ^{a)}	Ausgangsmaterial	$[\alpha]_{365}^{20}$ ^{a)}
a	$(+)-2/(-)-2 = 32/68$	-490°	$(+)-1/(-)-1 \approx 50/50$	-510°
b	$(+)-1/(-)-1 = 30/70$	-2700	$(+)-2/(-)-2 \approx 10/90$	-1260°
c	$(+)-3/(-)-3 = 11/89$	-4400°	$(+)-1/(-)-1 \approx 10/90$	-5330°
d	$(+)-4/(-)-4 = 5/95$	-2350° ^{b)}	$(+)-1/(-)-1 \approx 5/95$	-5600°
e	$(+)-3/(-)-3 = 19/81$	– ^{c)}	$(+)-2/(-)-2 \approx 15/85$	-1020°

^{a)} Lösungsmittel Benzol, Konzentration 1 mg/ml.

^{b)} Während der Drehwertmessung teilweise epimerisiert.

^{c)} Produktgemisch.

* Absolute Konfiguration noch nicht bekannt; Konfigurationszuordnung in Schema 1 willkürlich.

²⁰⁾ P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett und D. Reichard, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

Die Reaktionsschritte a und b wurden auch bei vollständigem Umsatz untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Isomerenverhältnisse der Reaktionsprodukte nicht wesentlich von den Werten für den halben Umsatz in Tab. 2 abweichen.

Die Verbindungen (–)-1 und (–)-2 sind bei Raumtemperatur und bei erhöhter Temperatur konfigurationsstabil. Die Komplexe (–)-3 und (–)-4 dagegen epimerisieren in Lösung durch Konfigurationsänderung am Fe-Atom. Die Halbwertszeiten der nach 1. Ordnung verlaufenden Epimerisierung der Chlor-Verbindung (–)-4 in Benzol betragen $\tau_{1/2}$ (20°C) 181 min, $\tau_{1/2}$ (30°C) 29 min und $\tau_{1/2}$ (40°C) 5.6 min. Die Brom-Verbindung (–)-3 epimerisiert im gleichen Lösungsmittel bei 45°C mit einer Halbwertszeit von etwa 185 min. Im Epimerisierungsgleichgewicht betragen die Diastereomerenverhältnisse bei der Chlor-Verbindung (+)-4/(–)-4 = 62/38 und bei der Brom-Verbindung (+)-3/(–)-3 = 60/40. Im Epimerisierungsgleichgewicht sind also die leichtlöslichen, bei 365 nm (+)-drehenden Komplexe begünstigt. Um eine Verschiebung der Isomerenverhältnisse durch Epimerisierung zu verhindern, wurden alle Reaktionen und Chromatographien, an denen die Chlor- und Brom-Verbindungen (–)-4 und (–)-3 beteiligt sind, bei –20°C durchgeführt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Isomerenverhältnisse in Benzol wurde rasch bei 7°C vorgenommen.

Im Produktgemisch der Reaktion e lassen sich die Signale der Brom-Verbindung 3 im ¹H-NMR-Spektrum zuordnen und die Isomerenverhältnisse bestimmen (Tab. 2); im Produktgemisch der Reaktion f ist dies dagegen nicht möglich.

Diskussion

Die Spaltung der Eisen – Alkyl-Bindung in bezug auf die Konfiguration am α -Kohlenstoffatom wurde mit teildeutierten *threo-erythro*-isomeren Verbindungen untersucht^{21–23,13}). Hinsichtlich der Stereochemie am Eisen war bisher nur bekannt, daß elektrophile Reaktionen mit mäßiger bis hoher Stereoselektivität ablaufen^{17,13}). Der Zyklus b + c/e in Schema 1 erlaubt nun eindeutige Aussagen über den räumlichen Reaktionsablauf. Nimmt man für die Spaltung der Methyl-Verbindung (–)-2 mit Jod bzw. Brom in den Reaktionen b und e die gleiche Stereochemie an, so folgt Konfigurationserhaltung für Schritt c, bei dem die Jod-Verbindung (–)-1 mit Brom im Lösungsmittel CH₂Cl₂ in 78% optischer Ausbeute in die Brom-Verbindung (–)-3 übergeführt wird. Ähnlich dürfte die Umsetzung der Jod-Verbindung (–)-1 mit Chlor zur Chlor-Verbindung (–)-4 und auch die elektrophile Spaltung der Methyl-Verbindung (–)-2 mit Halogen unter Retention der Konfiguration ablaufen. Dafür sprechen auch die in der Abbildung wiedergegebenen CD-Spektren, die insbesondere für die 3 Halogenverbindungen gleicher Konfiguration sehr ähnlich sind.

Die CD-Spektren von (–)-1 und (–)-2 wurden mit den optisch reinen Verbindungen aufgenommen. Die Komplexe (–)-3 und (–)-4 wurden in der Form eingesetzt, in der sie in den Reaktionsschritten c und d entstehen. Aufgrund der Epimerisierung während der Messung

²¹) G. M. Whitesides und D. J. Boschetto, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1529 (1971).

²²) P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. R. Rasmussen, J. P. Demers und G. M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2814 (1974).

²³) P. L. Bock und G. M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 2826 (1974).

nehmen die relativen Intensitäten in den CD-Spektren von (-)-3 und insbesondere von (-)-4 nach kürzeren Wellenzahlen ab.

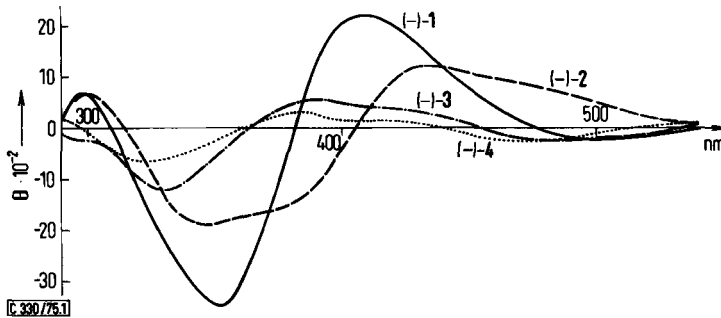


Abb. CD-Spektren der Komplexe (-)-1 bis (-)-4 in etwa 10^{-3} M Benzollösung. (-)-1 bis (-)-3 wurden bei Raumtemperatur, (-)-4 bei 10°C vermessen

Die Umsetzungen der Jod-Verbindung (-)-1 mit Chlor und Brom verlaufen mit 80–90 proz. optischer Ausbeute, die Halogenspaltung der Methyl-Verbindung (-)-2 und auch die Umsetzung von (-)-1 mit LiCH_3 dagegen nur mit 40–60 proz. optischer Ausbeute. Ähnliche Stereoselektivität wurde bei der Reaktion von $(1\text{-CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CH}_3$ mit J_2 , HJ und HgJ_2 beobachtet¹⁷⁾. Dagegen wurde bei der Umsetzung der optisch aktiven Acetyl-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{COCH}_3$ und Ester $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CO}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19}$ mit Jod nur optisch inaktives $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{J}$ erhalten¹⁴⁾. Wie bei der Umsetzung von $(1\text{-CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CH}_3$ mit J_2 ist auch bei den Reaktionen a–e in Schema 1 das zurückgewonnene Ausgangsmaterial mehr oder weniger epimerisiert. Zur Erklärung wurde eine durch oxidative Addition von J^{\oplus} entstehende Zwischenstufe $[(1\text{-CH}_3\text{-3-C}_6\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-Fe}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}(\text{CH}_3)\text{J}]^{\oplus} \text{J}^{\ominus}$ vorgeschlagen^{17,22)}, die zum Ausgangsmaterial zurückreagieren bzw. zu den Produkten weiterreagieren kann. Pseudorotation derartiger Zwischenstufen, in denen das Eisenatom von 5 Liganden umgeben ist, läßt die teilweise Epimerisierung der Ausgangsstoffe und die unterschiedliche Stereoselektivität bei der Produktbildung verständlich erscheinen.

Bei den Umsetzungen von $(-)\text{-}_{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ ((-)-2) mit Br_2 bzw. Cl_2 wurden alle Operationen, einschließlich der Chromatographie, bei -20°C durchgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Der Firma Dynamit Nobel AG danken wir für Überlassung von (S)-(-)- α -Phenyläthylamin.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß in absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60; IR: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325; MS: Varian MAT CH 5; Drehwerte: Perkin-Elmer-Polarimeter 141 M; UV: Cary 14; CD: Roussel-Jouan-Dichrographie CD 185.

Die Ausbeuten der Umsetzungen a–f in Schema 1 sowie die Eigenschaften und analytischen Daten der Verbindungen 1–4 finden sich in Tab. 3. Die Darstellung der optisch reinen Verbindungen $(-)\text{-}_{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{J}$ ((-)-1) bzw. $(-)\text{-}_{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ ((-)-2) ist in Lit.¹⁹⁾ bzw. Vorschrift 1 beschrieben. Die Umsetzungen der optisch aktiven Verbindungen (-)-1 und (-)-2 mit J_2 , Br_2 , Cl_2 bzw. LiCH_3 wurden, abweichend von den Vorschriften 1. – 4., in den Molverhältnissen 1 : 0.5 durchgeführt (Tab. 1 und 2).

Tab. 3. Ausbeuten der Reaktionen a–d; Eigenschaften und Analysenwerte der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{X}$ 1–4

Reakt.	X	% Ausb.	Schmp. (°C) (Farbe)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysenwerte		
					C	H	N
a	CH_3 (2)	70	131–133 orangerot	$\text{FeC}_{28}\text{H}_{30}\text{NOP}$ (483.4)	Ber. 69.57 Gef. 69.32	6.25 6.35	2.90 2.90
b	J (1)	95	139–141 dunkelgrün	$\text{FeC}_{27}\text{H}_{27}\text{JNOP}$ (595.3)	Ber. 54.42 Gef. 54.64	4.57 4.52	2.35 2.34
c	Br (3)	94	118–120 dunkelgrün	$\text{FeC}_{27}\text{H}_{27}\text{BrNOP}$ (548.3)	Ber. 59.15 Gef. 58.86	4.96 4.76	2.55 2.43
d	Cl (4)	90	93–95.5 dunkelgrün	$\text{FeC}_{27}\text{H}_{27}\text{ClNOP}$ (503.8)	Ber. 64.37 Gef. 64.34	5.40 5.46	2.78 2.82

1. Umsetzung von Carbonyl(cyclopentadienyl)jodo{[(S)-N-methyl-1-phenyläthylamino]diphenylphosphin-P}eisen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{J}$ (1) mit LiCH_3 : 0.25 g (0.42 mmol) 1¹⁹⁾ werden in 40 ml Äther gelöst, unter Rühren auf -78°C abgekühlt und mit 0.42 mmol LiCH_3 in Äther versetzt. Bei -55°C verfärbt sich die Lösung von dunkelgrün nach orangerot. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen und der orangerote ölige Rückstand in 2 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wird vom unlöslichen LiJ dekantiert und an einer SiO_2 -Säule mit Benzol chromatographiert. Dabei erfolgt eine Trennung in eine orangerote und eine dunkelgrüne Zone. Die orangerote Hauptzone enthält das entstandene Carbonyl(cyclopentadienyl)methyl{[(S)-N-methyl-1-phenyläthylamino]diphenylphosphin-P}eisen, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ (2), die dunkelgrüne Zone das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial. Nach dem Einengen des Eluats der ersten Zone erhält man den zunächst öligen Rückstand durch Rühren in Pentan in pulverisierter Form.

2: IR (CHCl_3): ν_{CO} 1901 cm^{-1} . – MS: m/e (rel. Int.): $[\text{M}]^+$ 483 (18); $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ 468 (4); $[\text{M} - \text{CO}]^+$ 455 (16); $[\text{M} - \text{CO} - \text{CH}_3]^+$ 440 (96); $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_5]^+$ 403 (19); $[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{CO}]^+$ 375 (100); $[\text{PPh}_2\text{R}^*]^+$ 319 (55); $[\text{PPh}_2\text{NCH}_3]^+$ 214 (91); $[\text{M} - \text{PPh}_2\text{R}^*]^+$ 164 (29); $[\text{Fe}]^+$ 56 (37).

Führt man die Reaktion mit $(-)\text{-}_{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{J}$ ((-)-1) durch, so entsteht die Methylverbindung 2 als Diastereomerenmisch (+)-2/(-)-2 = 32/68. Zur Abtrennung der leichter löslichen Komponente (+)-2 wird das Gemisch in möglichst wenig Äther gelöst, mit 1/3 des Volumens an Pentan versetzt und über Nacht bei -20°C kristallisiert. Nach 3 Trennschritten dieser Art erweist sich das Kristallisat $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als optisch rein. Ausb. an (-)-2 etwa 40%, bezogen auf das eingesetzte Gemisch.

$[\alpha]_D^{20}$ von $(-)\text{-}_{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ ((-)-2) (Benzol; 1 mg/ml): $\lambda = 365$: -1340° ; 436: -2030° ; 546: $+720^\circ$; 579: $+410^\circ$; 589: $+340^\circ$.

2. *Umsetzung von 1 mit Br₂ bzw. Cl₂*: 0.16 g (0.27 mmol) **1** werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 0.27 mmol Br₂ bzw. Cl₂ in Methylenchlorid versetzt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch braun. Nach Erwärmen auf 0°C wird unter kräftigem Rühren so lange mit 1 M wäßr. Na₂S₂O₃ behandelt, bis Grünfärbung auftritt. Die organische Phase wird auf etwa 2 ml eingengt und an einer SiO₂-Säule mit Methylenchlorid chromatographiert. Dabei bilden sich zwei deutlich getrennte grüne Zonen. Die schneller wandernde Zone enthält nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Die langsamer wandernde Zone von *Bromocarbonyl(cyclopentadienyl)-{[(S)-N-methyl-1-phenyläthylamino]diphenylphosphin-P}eisen*, C₅H₅Fe(CO)(PPh₂R*)Br (**3**) bzw. *Carbonylchloro(cyclopentadienyl){[(S)-N-methyl-1-phenyläthylamino]diphenylphosphin-P}eisen*, C₅H₅Fe(CO)(PPh₂R*)Cl (**4**) läßt sich durch Methylenchlorid/Äther (10:1) eluieren. Das beim Abziehen des Lösungsmittels erhaltene ölige Produkt wird beim Rühren in Pentan fest.

3: IR (CHCl₃): ν_{CO} 1961 cm⁻¹; 4: IR (CHCl₃): ν_{CO} 1963 cm⁻¹.

3. *Umsetzung von 2 mit J₂*: 0.16 g (0.34 mmol) **2** werden unter Eiskühlung in 5 ml Methylenchlorid gelöst und mit 86 mg (0.34 mmol) Jod versetzt. Man beobachtet einen Farbumschlag von orange nach grün. Nach 5 min Reaktionszeit wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 2 ml Benzol aufgenommen und an SiO₂ mit Benzol chromatographiert. Dabei erfolgt Trennung in eine orangerote Vorzone und eine dunkelgrüne Hauptzone. Die schneller wandernde orangerote Zone enthält nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, die dunkelgrüne Hauptzone **1**. Der beim Einengen der zweiten Zone zurückbleibende ölige Rückstand wird durch Rühren in Pentan pulverisiert erhalten.

1: IR (CHCl₃): ν_{CO} 1956 cm⁻¹.

4. *Umsetzung von 2 mit Br₂ bzw. Cl₂*: 0.15 g (0.31 mmol) **2** werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst, auf -90°C abgekühlt und mit 0.31 mmol Br₂ bzw. Cl₂ in Methylenchlorid versetzt. Es findet eine schnelle Reaktion statt, die an der auftretenden Grünfärbung des Reaktionsgemisches zu erkennen ist. Man erwärmt auf Raumtemp., engt die Lösung auf etwa 2 ml ein und chromatographiert an SiO₂ mit Methylenchlorid. Dabei erfolgt eine Trennung in eine orangerote und eine dunkelgrüne Zone. Die orangerote Zone enthält nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und wandert relativ schnell. Die langsamer wandernde dunkelgrüne Zone kann durch Methylenchlorid/Äther (10:1) eluiert werden.

Bei der Reaktion mit Br₂ enthält das ¹H-NMR-Spektrum des Eluats der zweiten grünen Zone im Methyl-Bereich neben den Signalen der Verbindung **3** noch Signale bei τ = 8.89; 8.77 und 8.62. Beim Cl₂-Ansatz ist in der zweiten grünen Zone neben Verbindung **4** noch eine andere Verbindung vorhanden, kenntlich am C₅H₅-Signal bei τ = 6.37. In beiden Fällen konnten die in den zweiten grünen Zonen enthaltenen Produktgemische nicht voneinander getrennt werden.

[330/75]