

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, LXXIII¹⁾

Stereochemie am Fe-Atom bei Umlagerung, Epimerisierung und Ligandenaustausch in den Komplexen $C_5H_5Fe(CO)(COR)L$

Henri Brunner* und Heinz Vogt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 3. November 1980

Beim Erhitzen der optisch aktiven Komplexe $C_5H_5Fe(CO)(COR)L$ (1–6) mit $L = P(C_6H_5)_2NR'R^*$ tritt zunächst Umlagerung zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ und L ein, bevor Konfigurationsänderung am Eisenatom zu beobachten ist. Die Abhängigkeit dieser Reaktionen von den Resten R und R' sowie von der Komplex- und Ligandenkonzentration wurde untersucht. Bei Zusatz von Liganden L' erfolgt Ligandensubstitution unter bevorzugter Konfigurationserhaltung am Fe-Atom. Die Reaktionen wurden auch mit den ¹³C-markierten Verbindungen $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)L$ (13, 14) und den cyclopentadienyl-acyl-verbrückten Verbindungen $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)L$ (15, 16) durchgeführt. — Die Ergebnisse erfordern die Annahme einer chiralen Zwischenstufe $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)(Z)$ bei der L-Dissoziation aus den Komplexen $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L$, die mit L' unter Bildung von Substitutionsprodukten abgefangen werden kann. Z kann sich auch zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ umlagern oder in sein Spiegelbild umklappen. Bei hohen Ligandenkonzentrationen scheint auch ein bimolekularer Inversionsmechanismus mitbeteiligt zu sein.

Optically Active Transition Metal Complexes, LXXIII¹⁾

Stereochemistry at the Fe Atom in Rearrangement, Epimerization, and Ligand Exchange Reactions of the Complexes $C_5H_5Fe(CO)(COR)L$

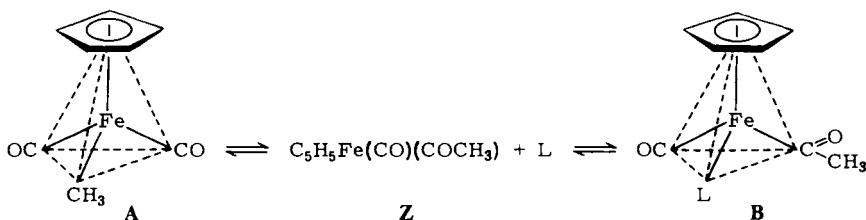
Heating of the optically active complexes $C_5H_5Fe(CO)(COR)L$ (1–6) with $L = P(C_6H_5)_2NR'R^*$ leads to rearrangement with formation of $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ and L before a change in the configuration at the iron atom is observed. The dependence of these reactions on the groups R and R', and on the concentrations of complex and ligand was investigated. Addition of ligands L' results in ligand exchange with predominant retention of configuration at the iron atom. The reactions were also carried out with the ¹³C-labelled compounds $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)L$ (13, 14) and the cyclopentadienyl-acyl bridged compounds $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)L$ (15, 16). — The results require the assumption of a chiral intermediate $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)(Z)$ on L dissociation from the complexes $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L$, which can be trapped by L' with formation of substitution products. Z also can rearrange to $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ or invert to its mirror image. With high ligand concentrations a bimolecular inversion mechanism seems to participate.

Der CO-Insertion in Übergangsmetall-Alkyl-Bindungen kommt bei vielen technisch wichtigen Reaktionen, z. B. bei der Hydroformylierung^{2–4)}, entscheidende Bedeutung zu. Die CO-Einschiebung ist deshalb viel bearbeitet worden^{5,6)}. Obwohl sich viele Übergangsmetall-Alkyl-Bindungen carbonylieren lassen, wurde ein Großteil der grund-

legenden Studien am Modellsystem $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ durchgeführt⁷⁻⁹). Ähnlich geeignete Studienobjekte sind die Fe-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{L}$, letztere Verbindung vor allem deshalb, weil das Eisenatom ein Chiralitätszentrum darstellt. Es ist bekannt, daß die Konfiguration am chiralen α -Kohlenstoffatom des Alkylrestes bei der CO-Insertion erhalten bleibt¹⁰⁻¹⁵) und daß die photochemische Decarbonylierung von Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$ hoch stereoselektiv und mit Retention bezüglich der Fe-Konfiguration erfolgt¹⁶⁻²⁰). Es ist jedoch noch ungeklärt, ob die thermische Decarbonylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$ unter Retention, Inversion oder Racemisierung in Bezug auf das chirale Fe-Atom abläuft. Wir haben vor kurzem eine Reihe von optisch aktiven Eisen-Komplexen **1-6** mit dem Ziel synthetisiert^{21,22}), mit ihnen den stereochemischen Ablauf von Carbonylierung und Decarbonylierung bezüglich der Metallkonfiguration zu untersuchen.

Bezogen auf das Fe-System macht man sich heute von der Carbonylierung $\text{A} + \text{L} \rightarrow \text{B}$ und Decarbonylierung $\text{B} \rightarrow \text{A} + \text{L}$ das in Schema 1 angegebene Bild²³⁻²⁸).

Schema 1



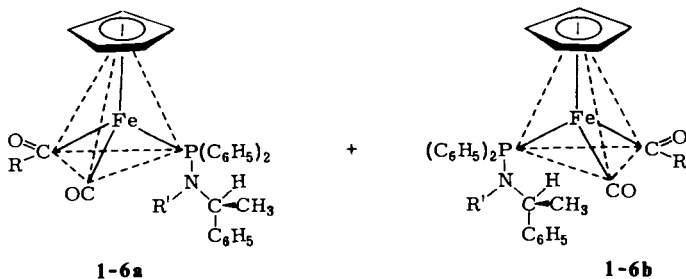
Die Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (**A**) mit Liganden L, z. B. mit Phosphanen, beginnt mit einer Alkylwanderung vom Fe-Atom zum Carbonyl-C-Atom unter Bildung einer Zwischenstufe **Z**, die bereits den Acetyl-Liganden enthält. **Z** reagiert mit L zum Endprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$ (**B**). Das Auftreten der Zwischenstufe ist durch kinetische Messungen²³⁻²⁵) und Berechnungen²⁹) gesichert. Bei der thermischen Decarbonylierung, die zwar bei den Mn-Komplexen $\text{H}_3\text{CCOMn}(\text{CO})_4\text{L}$ gut untersucht ist^{30,31}), nicht jedoch bei den Fe-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$, sollten diese Reaktionsschritte in umgekehrter Richtung ablaufen. Dabei sind folgende Fragen von Interesse: Sind die beim Erhitzen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$ -Lösungen entstehenden Produktgemische mit obigen Vorstellungen vereinbar? Ist die bei der L-Dissoziation entstehende Zwischenstufe chiral oder nicht, und wenn sie chiral ist, wie gut hält sie die Konfiguration am Fe-Atom?

Zur Klärung dieser Fragen wurden die bezüglich der Fe-Konfiguration optisch reinen oder stark angereicherten Diastereomeren **a** und **b** der Komplexe **1-6** eingesetzt. Die Kinetik und Stereochemie der Decarbonylierung wurde in Abhängigkeit von der Komplex- und Ligandenkonzentration untersucht. In Ligandenaustauschexperimenten wurde versucht, die Zwischenstufe **Z** mit anderen Liganden L' abzufangen. Auch ¹³C-Markierung und Verbrückung zwischen C_5H_5 -Rest und Acylgruppe liefern wichtige Beiträge zur angesprochenen Problematik.

Umlagerung zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ (A) + Aminophosphan L und Epimerisierung am Fe-Atom $a \rightleftharpoons b$ beim Erhitzen der Komplexe 1–6

Die Fe-Komplexe 1–6 enthalten alle einen C_5H_5 - und einen CO-Liganden. Sie unterscheiden sich im Rest R der Acylgruppe und im Rest R' am Stickstoffatom des Aminophosphan-Liganden $P(C_6H_5)_2NR'R^*$ (Schema 2). Der zweite Substituent R* am Stickstoffatom ist bei allen Verbindungen der (S)-konfigurierte 1-Phenylethylrest. Je nach der Konfiguration am Fe-Atom (R) oder (S) ergeben sich damit zwei Diastereomere (R,S) und (S,S), die mit **a** und **b** unterschieden werden. Die absolute Konfiguration von **1b** wurde mit Hilfe der anomalen Röntgenstreuung bestimmt³². Über die Trennung der Diastereomeren **a** und **b** der Verbindungen 1–6 wurde bereits berichtet^{21,22}. Die Zuordnung von **a** und **b** zum Vorzeichen (+) und (–) der optischen Drehung bei 436 nm wurde ebenfalls aus dieser Arbeit übernommen²². Es wurde bereits bei der Charakterisierung der Verbindungen 1–6 ausgeführt, daß sich die Diastereomeren in allen Fällen deutlich in ihren ¹H-NMR-Spektren unterscheiden^{21,22}.

Schema 2



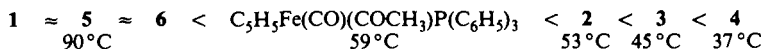
	1	2	3	4	5	6
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂
R'	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H

Erhitzt man z. B. **2a** in C_6D_6 auf 90 °C, so erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum nach einiger Zeit auch die Signale von $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$, freiem $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ und des Diastereomeren **2b**, anhand derer sich der Reaktionsablauf verfolgen läßt (Abb. 1).

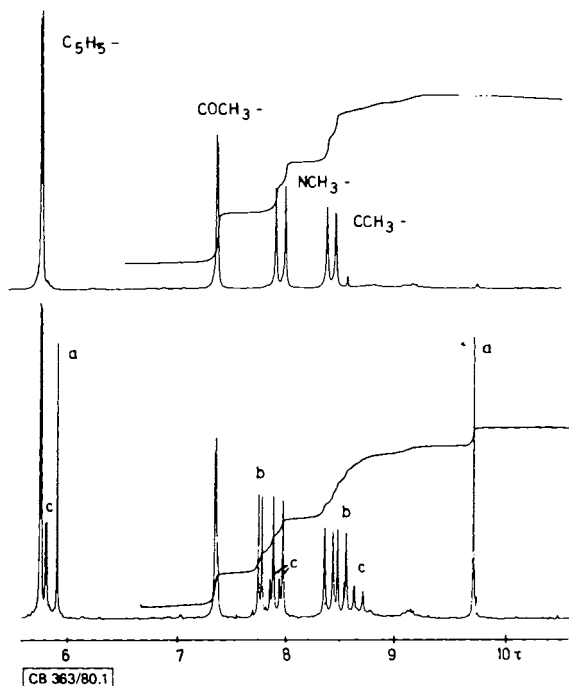
Im festen Zustand sind alle Komplexe 1–6 konfigurationsstabil, ebenso in Lösung bei Raumtemperatur. Beim Erhitzen der Lösungen gehen die Komplexe 1–6 jedoch die beiden Reaktionen

1. Umlagerung zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ (A) und freiem Liganden L sowie
2. Epimerisierung am Fe-Atom $a \rightleftharpoons b$,

und zwar bei sehr unterschiedlichen Temperaturen, ein. Daher wurde zunächst folgende Reihe zunehmender Reaktivität in Benzol ermittelt:



Die Temperaturen geben dabei an, wie hoch man die Lösungen erhitzen muß, damit nach 24 Stunden ein Beginn der Reaktionen 1 und 2 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gerade feststellbar ist. Es zeigte sich, daß die Reaktivität vom Rest R im Acyl-Liganden nur geringfügig, vom Rest R' am Stickstoffatom im Phosphan-Liganden dagegen sehr stark abhängt, und zwar nimmt sie in der Reihe R' = H, CH₃, C₂H₅, CH₂C₆H₅ zu.



- a Signale von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$
 b Signale von freiem $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3\text{R}^*$
 c Signale von $(-)_436\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3\text{R}^*$ (**2b**)

Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $(+)_436\text{-C}_3\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3\text{R}^*$ (**2a**) (Konzentration 0.2 mol/l) in C_6D_6 und der nach 1020 min Erhitzen auf 90°C erhaltenen Reaktionsmischung. Gerät Bruker WH 90

Die folgenden Untersuchungen wurden ausschließlich mit den Diastereomeren **2a** und **2b** bei 90°C durchgeführt. Die Lage des Gleichgewichts $\text{B} \rightleftharpoons \text{A} + \text{L}$, die Geschwindigkeit seiner Einstellung und die Geschwindigkeit der Epimerisierung am Fe-Atom $\text{a} \rightleftharpoons \text{b}$ sind von der Konzentration des eingesetzten Komplexes **2a** (Proben 1–3; Tab. 1) und der zugegebenen Menge an freiem Liganden (Proben 2, 5–7; Tab. 2) abhängig. Folgende Schlußfolgerungen sind von Bedeutung:

– Die Bildung des Umlagerungsproduktes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (**A**) läßt sich bei 90°C nicht unterdrücken. Auch bei großem Überschuß an freiem Liganden und bei hoher Komplex-Konzentration ist **A** mit 10–15% am Gleichgewichtsgemisch beteiligt.

Tab. 1. Erhitzen von (+)₄₃₆-C₅H₃Fe(CO)(COCH₃)P(C₆H₅)₂NCH₃R* (**2a**) in C₆D₆ bzw. CD₃NO₂ bei 90 °C und verschiedenen Komplexkonzentrationen ohne Zusatz an freiem Phosphan P(C₆H₅)₂NCH₃R*

t [min]	Gleichgewichtseinstellung B = A + L				Epimerisierung a = b			
	Verhältnis (+) ₄₃₆ /(-) ₄₃₆ -C ₅ H ₃ Fe(CO)(COCH ₃)P(C ₆ H ₅) ₂ NCH ₃ R* : C ₅ H ₃ Fe(CO) ₂ CH ₃ , (2a + 2b): A, [%]				Verhältnis (+) ₄₃₆ : (-) ₄₃₆ -C ₅ H ₃ Fe(CO)(COCH ₃)P(C ₆ H ₅) ₂ NCH ₃ R* : 2a : 2b , [%]			
	Probe 1 ^{a)}	2 ^{b)}	3 ^{c)}	4 ^{d)}	Probe 1 ^{a)}	2 ^{b)}	3 ^{c)}	4 ^{d)}
0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0
45	97.2: 6.8	94.7: 5.3	96.6: 3.4	97.7: 2.3	—	—	—	—
80	89.2: 10.8	92.5: 7.5	94.5: 5.5	94.7: 5.3	—	—	—	—
140	84.5: 15.5	87.4: 12.6	89.6: 10.4	92.3: 7.7	—	—	—	—
170	81.5: 18.5	—	—	90.9: 9.1	—	—	100.0: 0.0	—
200	78.3: 21.7	84.0: 16.0	86.9: 13.1	86.3: 13.7	—	100.0: 0.0	98.9: 1.1	—
245	74.7: 25.3	—	84.0: 16.0	83.2: 16.8	100.0: 0.0	—	96.9: 3.1	100.0: 0.0
300	72.0: 28.0	—	80.8: 19.2	79.1: 20.1	97.9: 2.1	—	94.2: 5.8	98.9: 1.1
500	—	73.9: 26.1	75.9: 24.1	—	—	94.1: 5.9	88.9: 11.2	—
576	62.8: 37.2	—	—	76.8: 23.2	96.0: 4.0	—	—	97.7: 2.3
700	—	68.1: 31.9	75.9: 24.1	—	—	90.5: 9.5	83.2: 16.8	—
891	59.1: 40.9	—	—	68.0: 32.0	84.2: 15.8	—	82.4: 17.6	87.3: 12.7
1020	58.9: 41.1	64.6: 35.4	—	63.3: 36.7	82.9: 17.1	81.9: 18.1	—	85.1: 14.9
1126	57.7: 42.3	—	—	60.7: 39.3	81.6: 18.4	—	—	83.2: 16.8
2011	53.4: 46.6	—	—	55.0: 45.0	65.9: 34.1	—	—	66.3: 33.7
2281	52.9: 47.1	—	75.9: 24.1	51.8: 48.2	65.6: 34.4	—	62.2: 37.8	65.8: 34.2

a) Konzentration an Komplex **2a** 0.102 mol/l, Lösungsmittel C₆D₆; — b) **2a** 0.199 mol/l, C₆D₆; — c) **2a** 0.447 mol/l, C₆D₆; — d) **2a** 0.102 mol/l, CD₃NO₂.

Tab. 2. Erhitzen von (+)₄₃₆-C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)P(C₆H₅)₂NCH₃R* (2a) in C₆D₆ bei 90 °C mit Zusatz an freiem Phosphan P(C₆H₅)₂NCH₃R*

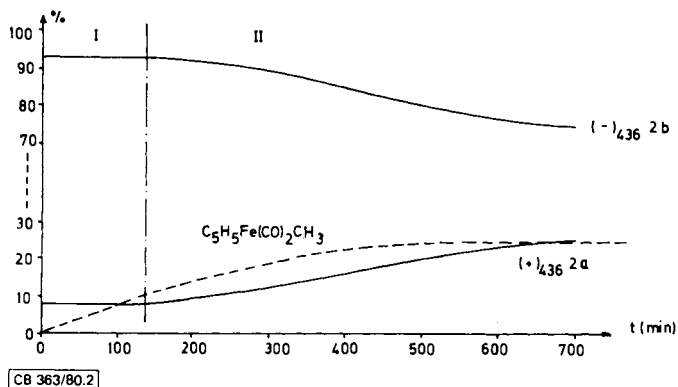
t [min]	Gleichgewichtseinstellung B ⇌ A + L							Epimerisierung a ⇌ b						
	Verhältnis (+) ₄₃₆ /(-) ₄₃₆ -C ₅ H ₅ Fe(CO)(COCH ₃)- P(C ₆ H ₅) ₂ NCH ₃ R* : C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ CH ₃ : (2a + 2b) : A, [%]							Verhältnis (+) ₄₃₆ : (-) ₄₃₆ -C ₅ H ₅ Fe(CO)(COCH ₃)- P(C ₆ H ₅) ₂ NCH ₃ R* : 2a : 2b, [%]						
	Probe 2a)	5 b)	6 c)	7 d)	Probe 2a)	5 b)	6 c)	7 d)	Probe 2a)	5 b)	6 c)	7 d)		
0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0		
45	96.7: 5.3	97.0: 3.0	97.8: 2.2	99.0: 1.0	—	—	—	—	—	—	—	—		
80	92.5: 7.5	95.9: 4.1	96.6: 3.4	97.3: 2.7	—	—	—	—	—	—	—	—		
140	87.4: 12.6	91.8: 8.2	92.6: 7.4	95.4: 4.6	—	—	—	—	—	—	—	—		
200	84.0: 16.0	88.7: 11.3	90.0: 10.0	93.0: 7.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	100.0: 0.0	97.6: 2.4	95.1: 4.9	98.5: 1.5		
500	75.9: 24.1	81.5: 18.5	83.0: 17.0	90.5: 9.5	94.1: 5.9	93.6: 6.4	91.5: 8.5	89.3: 10.7	90.5: 9.5	85.9: 14.1	83.5: 16.5	83.5: 16.5		
700	68.1: 31.9	78.8: 21.2	82.5: 17.5	89.7: 10.3	90.5: 9.5	89.5: 10.5	85.9: 14.1	83.5: 16.5	81.9: 18.1	79.8: 20.2	76.6: 23.4	76.6: 23.4		
1020	64.6: 35.4	78.8: 21.2	82.6: 17.4	89.7: 10.3	81.9: 18.1	80.9: 19.1	79.8: 20.2	76.6: 23.4	81.9: 18.1	79.8: 20.2	76.6: 23.4	76.6: 23.4		

a) Konzentration an Komplex 2a 0.199 mol/l, Phosphan-Konzentration — . — b) 2a 0.199 mol/l, Phosphan 0.052 mol/l. — c) 2a 0.199 mol/l, Phosphan 0.102 mol/l. — d) 2a 0.199 mol/l, Phosphan 0.445 mol/l.

– Die Epimerisierung am Fe-Atom in den Proben 1–7 (Tabellen 1 und 2) erfolgt langsamer als die Bildung des Umlagerungsproduktes $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$. Dieser wichtige Punkt zeigt sich besonders deutlich in der graphischen Darstellung des Reaktionsablaufs in Abb. 2.

– Steigende Phosphan-Konzentrationen beschleunigen die Epimerisierung (Proben 2, 5–7; Tab. 2).

– Die Geschwindigkeit der Umlagerung $B \rightleftharpoons A + L$ und der Epimerisierung $a \rightleftharpoons b$ nimmt von C_6D_6 zu CD_3NO_2 geringfügig ab (Proben 1 und 4; Tab. 1).



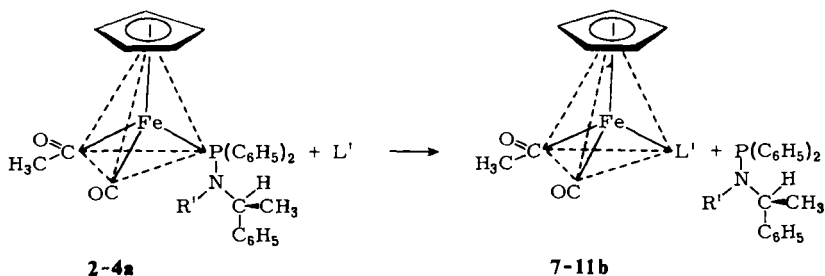
I: Nur Bildung von $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ beobachtbar.
II: Epimerisierung von $(-)-_{436}2b$ beginnt.

Abb. 2. Verlauf der Epimerisierung von $(-)-_{436}C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**2b**) unter Umlagerung zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ und freiem $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$, ausgehend von einem **2b**: **2a**-Gemisch von 92:8. Komplex-Konzentration 0.2 mol/l; Temperatur 90°C; Lösungsmittel C_6D_6

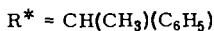
Stereochemie des Ligandenaustausches in den Komplexen 2–4

Dissoziiert beim Erhitzen der Komplexe **B** der Ligand L unter Bildung einer Zwischenstufe **Z** ab, so sollte diese mit zugesetztem Liganden L' zu Substitutionsprodukten $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L'$ reagieren, die noch optisch aktiv sein sollten, wenn die Zwischenstufe die in **B** vorhandene chirale Information behält. Deshalb wurden mit den Komplexen **2–4** Ligandenaustauschversuche mit verschiedenen Liganden L' in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Erhitzt man Lösungen der Diastereomeren **a** oder **b** der Komplexe **2–4** auf die zur Spaltung der Fe–L-Bindung benötigte Temperatur bei Gegenwart eines Überschusses an $L' =$ Phosphan, Phosphit oder Isonitril, so erhält man die durch Austausch des Liganden L durch L' entstandenen neuen Komplexe **7–11** vom Typ $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L'$ (Schema 3). Nur solche Ligandenaustauschexperimente sind erfaßt, bei denen die Substitutionsprodukte unter den gewählten Bedingungen thermisch stabil sind oder zumindest wie im Falle der $P(C_6H_5)_3$ -Derivate **9** stabiler sind als die Ausgangsverbindungen **2–4** bezüglich Konfigurationsänderung am Fe-Atom und Umlagerung zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ und L' . Die Charakterisierung der erhalte-

Schema 3



	7	8	9	10	11	1	2
L'	P(CH ₃) ₃	P(n-Bu) ₃	P(C ₆ H ₅) ₃	P(OEt) ₃	C≡NC ₆ H ₁₁	P(C ₆ H ₅) ₂ NHR*	P(C ₆ H ₅) ₂ NCH ₃ R*



nen Komplexe 7–11 erfolgte IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Literaturdaten der in racemischer Form bereits bekannten Verbindungen^{33,34}.

Jeder Austauschversuch wurde mindestens zweimal durchgeführt; abgebrochen wurden die Versuche in der Regel bei einem Austauschgrad von 60–80%. Die Austauschversuche wurden teilweise im ¹H-NMR-Röhrchen und teilweise im präparativen Maßstab durchgeführt mit chromatographischer Aufarbeitung. In allen Austauschexperimenten ließen sich 10–15% Umlagerungsprodukt C₅H₅Fe(CO)₂CH₃ ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen.

Die Stereoselektivität der Austauschversuche ist unterschiedlich hoch (Tab. 3, Spalte 5). Beim Austausch von P(C₆H₅)₂NR'R* in den Komplexen 2a, 2b, 3a und 3b durch P(CH₃)₃, P(n-Bu)₃ oder P(C₆H₅)₃ beträgt im Lösungsmittel C₆D₆ die optische Reinheit der Austauschprodukte 7, 8 und 9 etwa 60%; bei den P(OEt)₃- und CNC₆H₁₁-Derivaten 10 und 11 liegt sie dagegen nur bei 10–12%. Auch durch einen geringeren Austauschgrad läßt sich die optische Ausbeute nicht erhöhen (Versuch 3). Die optische Ausbeute sinkt außerdem von 60 auf 12–14% ab, wenn anstelle von Benzol oder Toluol Lösungsmittel wie z. B. THF, Nitromethan, DMSO, Acetonitril oder DMF verwendet werden (Versuche 15–19). Auch beim Austausch von Aminophosphanen gegeneinander liegen die Stereoselektivitäten in Benzol oder Toluol zwischen 20 und 50%, in THF bei nur 6% (Versuche 11–14).

Die Stereoselektivität des Ligandenaustauschs läßt sich leicht ¹H-NMR-spektroskopisch bzw. durch Drehwertmessung ermitteln, wenn L durch ein anderes optisch aktives Aminophosphan L' ersetzt wird (Versuche 11–14). Für L' = P(C₆H₅)₃, P(CH₃)₃, P(n-Bu)₃, P(OEt)₃ und CNC₆H₁₁ dagegen ist anhand der gemessenen Drehwerte keine Aussage über die optische Reinheit möglich, da die Drehwerte der optisch reinen Enantiomeren nicht bekannt sind. In diesen Fällen gelang die Bestimmung der optischen Reinheit ¹H-NMR-spektroskopisch nach Zugabe des optisch aktiven Verschiebungsreagens Eu(TBC)₃³⁵, die zu diastereotopen Verschiebungen der C₅H₅- und COCH₃-Signale der Enantiomeren 7–11 um bis zu 0.3 ppm führt^{36–39}. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung ergab ferner, daß das bei den Austauschexperimenten nicht

Tab. 3. Ligandenaustauschexperimente mit den Diastereomeren **a** und **b** der Komplexe 2-4 unter Bildung der Substitutionsprodukte 1, 2 und 7-11 gemäß $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)P(C_6H_5)_2NRR^*(B) + L' \rightarrow C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L'(C) + P(C_6H_5)_2NRR^*$

Ver- such	inge- setzter Komplex B	zuge- setzter Ligand L'	Molver- hältnis B :L'	opt. Reinheit in [%] B ^a B ^b C	Aus- tausch- grad [%]	Anteil an C_5H_5Fe - (CO) ₂ CH ₃ [%]	Reaktions- dauer [h]	Tempera- tur [°C]	Lösungs- mittel
1	2b	$P(C_6H_5)_3$	1:10	90 85 60	80	15	42	90	C_6D_6 , C_6H_6
2	2a	$P(C_6H_5)_3$	1:10	90 86 59	78	10	42	90	C_6D_6 , C_6H_6
3	2a	$P(C_6H_5)_3$	1:10	90 86 56	20	15	4	90	C_6D_6
4	2a	$P(OEt)_3$	1:10	90 22 13	80	10	30	90	C_6D_6
5	2a	CNC_6H_{11}	1:10	90 23 12	79	12	26	90	C_6D_6
6	2b	$P(n-Bu)_3$	1:10	90 86 60	89	12	30	90	C_6D_6
7	3b	$P(n-Bu)_3$	1:10	100 95 48	47	15	200	55	C_6D_6
8	2a	$P(CH_3)_3$	1:10	90 87 60	75	10	21	90	C_6D_6
9	2b	$P(CH_3)_3$	1:20	90 87 60	76	10	21	90	C_6D_6
10	3a	$P(CH_3)_3$	1:10	90 87 62	75	10	21	90	C_6D_6
11	3a	$P(C_6H_5)_2NHR^*$	1:10	80 12 20	60	15	18	75	Toluol
12	4a	$P(C_6H_5)_2NHR^*$	1:20	80 76 43	80	14	5	80	C_6D_6
13	4a	$P(C_6H_5)_2NHR^*$	1:20	80 76 50	80	12	8	80	[D_8]Toluol
14	4a	$P(C_6H_5)_2NHR^*$	1:20	80 12 6	75	16	24	65	THF
15	2a	$P(C_6H_5)_3$	1:10	100 22 13	86	14	27	90	[D_8]THF
16	2a	$P(C_6H_5)_3$	1:10	100 24 13	73	12	27	90	[D_3]Nitromethan
17	2a	$P(C_6H_5)_3$	1:10	100 22 13	71	14	27	90	[D_3]DMSO
18	2a	$P(C_6H_5)_3$	1:10	100 22 12	69	12	27	90	[D_3]Acetonitril
19	2a	$P(C_6H_5)_3$	1:10	100 22 12	72	12	27	90	[D_7]DMF

a) Optische Reinheit von **B** vor dem Ligandenaustauschexperiment. -- b) Optische Reinheit von **B** nach dem Ligandenaustauschexperiment.

umgesetzte Ausgangsmaterial bei Versuchsdurchführung in Benzol oder Toluol seine optische Aktivität weitgehend beibehalten hatte, während in allen anderen Lösungsmitteln und bei Verwendung von $L' = P(OEt)_3$, CNC_6H_{11} nahezu vollständige Epimerisierung eingetreten war (Tab. 3, Spalte 5^b). Die Austauschgeschwindigkeit nimmt in folgender Reihe zu: $P(C_6H_5)_3 < P(OEt)_3 < CNC_6H_{11} < P(n-Bu)_3 < P(CH_3)_3$ (Tab. 3). Auch die Polarität des Lösungsmittels korreliert mit der Austauschgeschwindigkeit. Je polarer die Lösungsmittel sind, desto langsamer verläuft der Austausch von L gegen L' ³⁹).

Die CD-Spektren der Aminophosphan-Komplexe **1–6** innerhalb der **a**- und der **b**-Reihe sind sich außerordentlich ähnlich²²). Daraus wurde geschlossen, daß alle (+)₄₃₆-Komplexe der **a**-Reihe und alle (-)₄₃₆-Komplexe der **b**-Reihe die gleiche Konfiguration am Fe-Atom aufweisen. Damit ergibt ein Vergleich der CD-Spektren von Ausgangsmaterial und Substitutionsprodukt, daß die Austauschversuche von Aminophosphanen gegeneinander (Versuche 11–14, Tab. 3) überwiegend unter Erhaltung der Konfiguration am Metallatom ablaufen. Aufgrund der Ähnlichkeit der chiroptischen Eigenschaften des Triphenylphosphanderivats **9** mit den Aminophosphan-Komplexen **1–6** ist auch für die Bildung der Komplexe **9** in den Versuchen 1–3 und 15–19 bevorzugte Erhaltung der Konfiguration zu folgern. Für die Bildung der Produkte **7, 8, 10** und **11** wird dies im Analogieschluß angenommen.

Die ¹³C-markierten Komplexe **13** und **14**

Weitere Aufschlüsse über den Mechanismus von Umlagerung und Epimerisierung sollten sich durch Verwendung ¹³C-markierter Verbindungen erhalten lassen. Dazu wurde der Komplex $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**13a, b**) mit dem ¹³C-Isotop ausschließlich in der Acetylposition synthetisiert. Seine Darstellung erfolgt ausgehend von $CH_3^{13}COCl$ (Markierungsgrad 90%⁴⁰), das bei der Umsetzung mit $C_5H_5Fe(CO)_2^- Na^+$ den Komplex $C_5H_5Fe(CO)_2(^{13}COCH_3)^{26,27}$ liefert, dessen Markierungsgrad in der Acetylposition massenspektroskopisch zu 88% ermittelt wurde. Wie bei der Bestrahlung in Gegenwart anderer Phosphane²⁷), ergibt die photochemische De-

Tab. 4 (¹H)¹³C-NMR-Parameter der Komplexe **12, 13** und **14**; τ-Werte; Kopplungskonstanten in Hz; Multiplizitäten: hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten

	12a ^{a)}	12b	13a ^{a)}	13b	14 ^{a)}
COCH ₃ ^{b)}	–	–	² 268.22 (24)	² 267.83 (24)	² 270.49 (24)
CO	² 224.19 (34)	² 224.35 (34)	² 221.97 (36)	² 221.86 (36)	² 219.93 (36)
FeCH ₃	² 215.52 (20)	² 220.52 (20)	–	–	–
COCH ₃	–	–	² 57.55 (12)	² 58.01 (12)	² 52.03 (6)
PCH ₃	–	–	–	–	² 18.87 (30)
NCH ₃	² 32.01 (4)	² 31.43 (4)	² 32.27 (4)	² 31.65 (4)	–
CCH ₃	¹ 18.65	¹ 17.03	¹ 18.13	¹ 17.19	–
C ₃ H ₅	¹ 84.94	¹ 84.94	¹ 85.72	¹ 85.72	¹ 83.46
CH	^m 57.74	^m 57.74	^m 51.65	^m 51.65	–
C _{Ar}	^m 133.0–127.53		^m 132.61–127.68		–

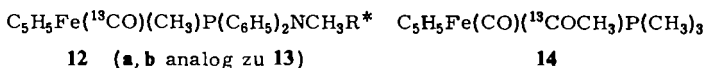
^{a)} Lösungsmittel C₆D₆; int. TMS; Gerät Bruker WH 90. – ^{b)} J_{31P,13C}.

carbonylierung von $C_5H_5Fe(CO)_2(^{13}COCH_3)$ bei $-70^\circ C$ in Anwesenheit eines Überschusses an $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ mit 71% Ausbeute $C_5H_5Fe(^{13}CO)(CH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**12a, b**) und mit 7% Ausbeute $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**13a, b**), die sich chromatographisch trennen lassen. **12a, b** läßt sich unter CO-Druck in **13a, b** umwandeln. Die vollständige Trennung der beiden Diastereomeren **13a** und **13b** gelingt durch präparative Flüssigkeitschromatographie, wie für die nichtmarkierte Verbindung **2a, b** beschrieben^{21,22}).

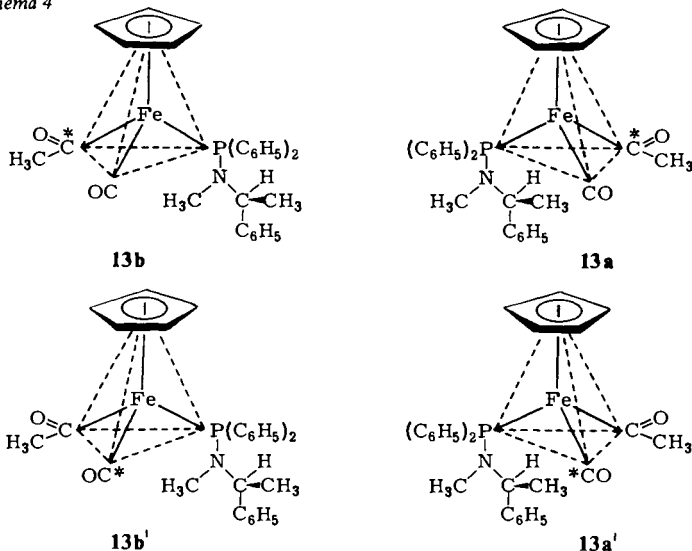
In den IR-Spektren der ^{13}C -markierten Verbindungen sind alle $C\equiv O$ - und $C=O$ -Schwingungen um etwa 40 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Die ^{13}C -Signale der CO- bzw. $COCH_3$ -Gruppen in den NMR-Spektren der Diastereomeren **a** und **b** der Komplexe **12** und **13** sind in jeweils zwei Dubletts aufgespalten, deren diastereotope Verschiebungen aber nur maximal 0.2 ppm betragen. Die ^{13}C -NMR-Parameter sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Das reine Diastereomere **13b** wurde in Gegenwart eines 8-fachen Überschusses an $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ bei $90^\circ C$ in Toluol epimerisiert, bis sich nach einer Reaktionsdauer von 42 h das Epimerisierungsgleichgewicht eingestellt hatte²¹).

Die ^{13}C -Markierung verteilt sich dabei sowohl auf die $COCH_3$ - als auch auf die CO-Position. Laut Massenspektrum beträgt das Verhältnis $^{13}CO : ^{13}COCH_3 = 50 : 50$. Abb. 3 zeigt die ^{13}C -NMR-Spektren vor und nach der Epimerisierung und enthüllt damit folgenden interessanten Aspekt: In jedem der beiden Diastereomeren **a** und **b** findet sich nach Einstellung der Umlagerungs- und Epimerisierungsgleichgewichte die Markierung sowohl in der Acetylgruppe (2 Dubletts) als auch in der CO-Gruppe (2 Dubletts). Beginnend mit der Markierung ausschließlich in der Acetylgruppe von **13b** hat sich die Markierung damit in beiden Diastereomeren **a** und **b** auf beide möglichen Positionen unter Bildung von **13a, 13a', 13b** und **13b'** verteilt (Schema 4).



Schema 4



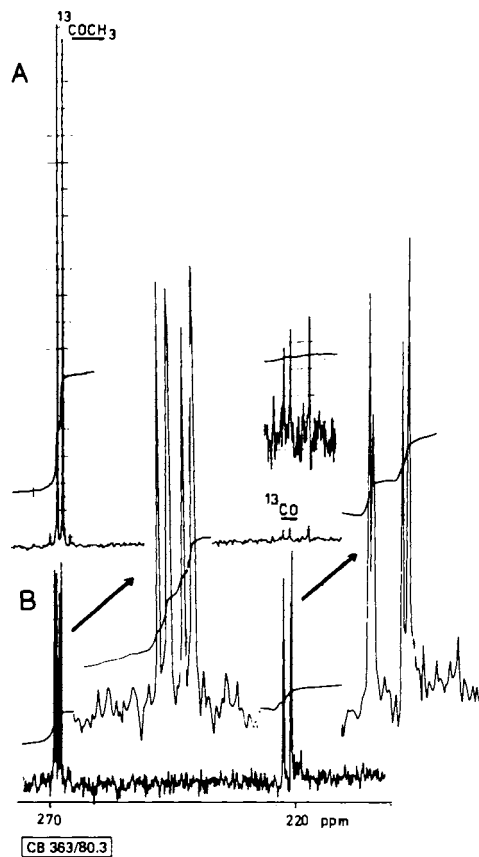


Abb. 3. Epimerisierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{COCH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_3\text{R}^*$ (**13b**) in Toluol bei 90°C (Komplex-Konzentration 0.98 mol/l)

A: ^{13}C -NMR-Spektrum vor der Epimerisierung

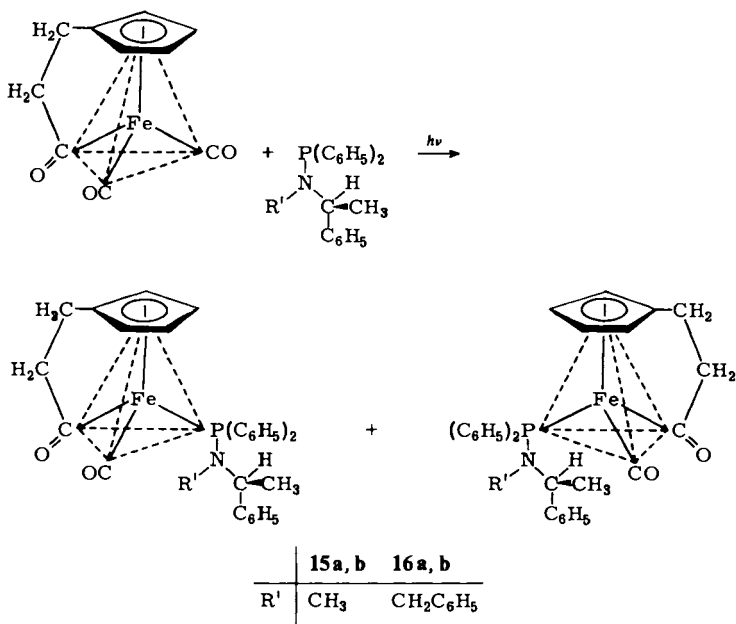
B: ^{13}C -NMR-Spektrum nach der Epimerisierung

In einem weiteren Markierungsexperiment wurde das Diastereomerenpaar **13a, b** in Toluol bei 90°C 42 Stunden mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in Molverhältnis 1 : 100 umgesetzt. Bei dieser Ligandenaustauschreaktion entsteht $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(^{13}\text{COCH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**14**), das durch Chromatographie gereinigt wurde. Seine spektroskopische Untersuchung zeigt, daß sich die ^{13}C -Markierung noch weitgehend in der Acetyl-Position befindet. Bei der massenspektrometrischen Analyse von **14** ergibt sich, daß sich etwa 12% des ^{13}C -Isotops in der terminalen CO-Gruppe befinden.

Die cyclopentadienyl-acyl-verbrückten Komplexe **15** und **16**

Anhand einer relativ starren Verknüpfung des Cyclopentadienyl-Ringes mit der Acylgruppe sollte sich der Einfluß geometrischer Faktoren auf Umlagerung, Epimerisierung und Ligandenaustausch studieren lassen. Deshalb wurden die cyclopentadienyl-acyl-verbrückten Komplexe **15a, b** und **16a, b** gemäß Schema 5 synthetisiert.

Schema 5



Bestrahlt man $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)_2$ ^{41,42} in Gegenwart der Aminophosphane $P(C_6H_5)_2NR'R^*$, so erhält man die Komplexe $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)P(C_6H_5)_2NR'R^*$ (**15** und **16**) als Diastereomerenpaare **a**, **b**. Die dabei auftretenden optischen Induktionen betragen 10% für **15** bzw. 5% für **16**.

Die IR-Spektren der Komplexe **15**, **16** weisen wie $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)_2$ ^{41,42} je zwei C=O-Banden mittlerer und eine C≡O-Bande großer Intensität auf. Die Verknüpfung des Cyclopentadienyl-Liganden mit der Acylgruppe führt im Vergleich zu den unverbrückten Verbindungen **2** und **4** in der Lage der $\nu(C\equiv O)$ - bzw. $\nu(C=O)$ -Schwingungen zu Verschiebungen um 20 bzw. 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Die Diastereomeren **a** und **b** der Komplexe **15** und **16** unterscheiden sich in ihren ¹H-NMR-Spektren (Tab. 5), wobei die größten diastereotopen Verschiebungen bei den CCH₃-Protonen zu beobachten sind. Molekülpeaks im Massenspektrometer lassen sich für die Komplexe **15** und **16** mit dem Felddesorptionsverfahren erhalten. Die vollständige Trennung der Diastereomeren gelang durch präparative Flüssigkeitschromatographie. Die Isomeren **a** und **b**, die sich nur in der Konfiguration am Fe-Atom unterscheiden, haben nahezu spiegelbildliche CD-Kurven, während die CD-Spektren entsprechender Isomere der Komplexe **15** und **16** sehr ähnlich sind (Abb. 4). Allerdings weisen die CD-Spektren der Diastereomeren **a** und **b** der Komplexe **15** und **16** relativ große Unterschiede zu den entsprechenden Diastereomeren **a** und **b** der Komplexe **2** und **4** auf. Dies zeigt, welchen Einfluß die Verknüpfung des Cyclopentadienyl-Rings mit der Acylgruppe auf die chiroptischen Eigenschaften ausübt, da alle anderen Liganden in den Komplexen gleich sind. Die Unterschiede dürften dabei im wesentlichen auf verschiedene Konformationen der Acylgruppe in den verbrückten gegenüber den unverbrückten Komplexen zurückzuführen sein, wobei in den verbrückten Verbindungen **15** und **16** die C=O-Gruppe wegen der Kürze der Brücke erzwungenermaßen vom Cyclopentadienyl-Liganden weggerichtet sein muß.

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter der Komplexe **15** und **16**; τ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz; Multiplizitäten: hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten

	15 a ^{a)}	15 b	16 a ^{b)}	16 b
CCH_3 ^{c)}	$^28.82$ (7)	$^28.70$ (7)	$^28.90$ (7)	$^28.66$ (7)
NCH_3 ^{d)}	$^28.07$ (7)	$^28.07$ (7)	—	—
NCH_2	—	—	$^m6.83$	$^m6.83$
$\text{H}_{\text{D},\text{D}'}$ ^{e)}	$^36.9$ (8)	$^36.9$ (8)	$^35.76$ (8)	$^35.80$ (8)
$\text{H}_{\text{C},\text{C}'}$ ^{f)}	$^38.6$ (8)	$^38.6$ (8)	$^38.05$ (8)	$^38.05$ (8)
$\text{H}_{\text{B},\text{B}'}$ ^{g)}	$^m6.23$ (2)	$^m6.23$ (2)	$^m6.00$ (2)	$^m5.86$ (2)
$\text{H}_{\text{A},\text{A}'}$ ^{g)}	$^m5.75$ (2)	$^m5.75$ (2)	$^m5.30$ (2)	$^m5.30$ (2)
CH	$^m4.70$	$^m4.70$	$^m4.72$	$^m4.72$
C_6H_5	$^m2.97$	$^m2.97$	$^m2.63$	$^m2.63$

a) Lösungsmittel C_6D_6 ; int. TMS; Gerät Varian T 60 A. — b) Lösungsmittel CD_2Cl_2 ; int. TMS; Gerät Varian T 60 A. — c) J_{CHCH_3} . — d) J_{PNCH_3} . — e) $J_{\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_b\text{CO}}$. — f) $J_{\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{H}_c\text{H}_c\text{C}_3\text{H}_4}$. — g) $J_{\text{PCH}_A\text{H}_A} = J_{\text{PCH}_B\text{H}_B}$ (H_A, H_A' und $\text{H}_B, \text{H}_B' = \text{C}_5\text{H}_4$ -Protonen).

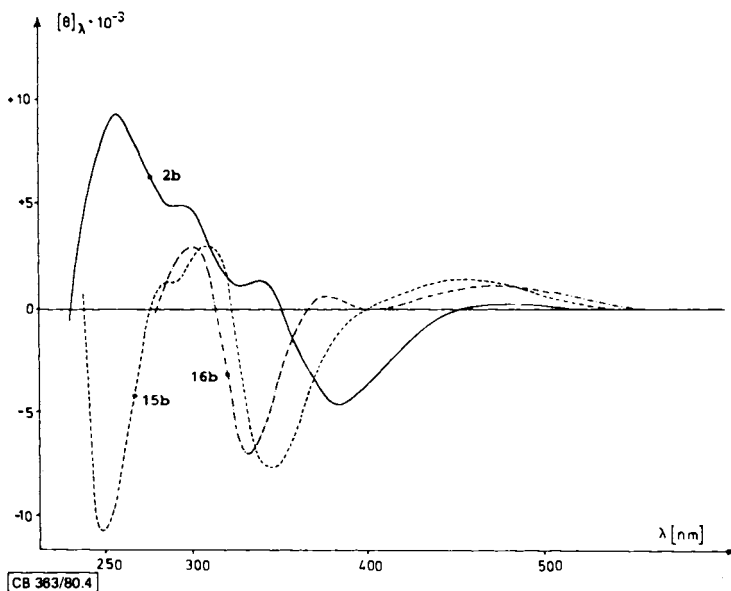


Abb. 4. CD-Spektren der $(-)$ ₄₃₆-Komplexe **15 b**, **16 b** bzw. **2 b**. Konzentration etwa 10^{-3} mol/l in n-Hexan-Uvasol. Gerät Jasco J 40 A

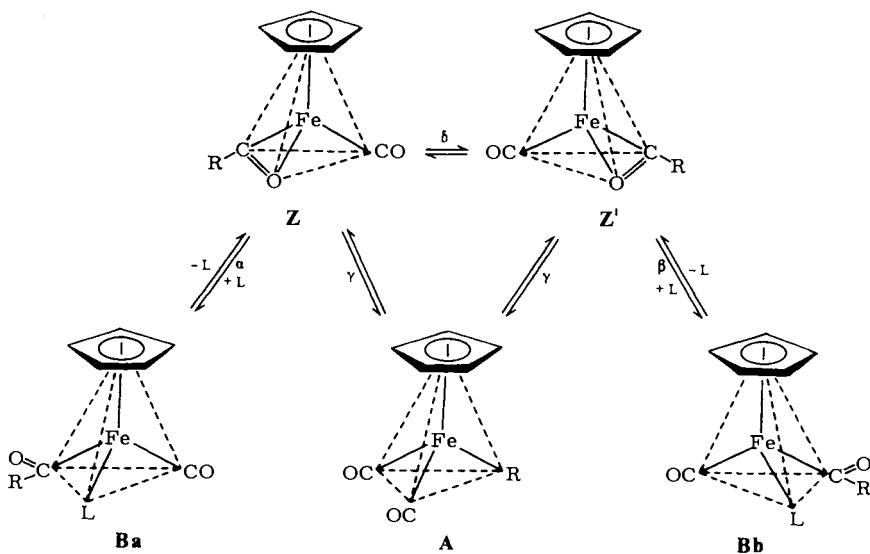
Versuche, die Diastereomeren **a** und **b** von **15** und **16** am Eisenatom zu epimerisieren bzw. die Aminophosphanliganden gegen andere Liganden L' auszutauschen, führten zu überraschenden Ergebnissen. Die Komplexe erwiesen sich nämlich bis zu Temperaturen von 110°C in Lösung als konfigurationsstabil. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der eingesetzten reinen Diastereomeren **a** bzw. **b** waren auch nach 24 h Erhitzen in siedendem Toluol noch unverändert. Da sich die Diastereomeren in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deut-

lich unterscheiden (Tab. 5), kann damit eine Epimerisierung am Fe-Atom ausgeschlossen werden. Im Vergleich dazu beginnt die Epimerisierung der **a**- und **b**-Diastereomeren der entsprechenden unverbrückten Komplexe **2** bzw. **4** bei Temperaturen von 53 bzw. 37°C. Beim Versuch, die Komplexe **15** und **16** mit einem 10-fachen Überschuß an $P(CH_3)_3$ in Toluol bei 110°C umzusetzen, zeigten die 1H -NMR-Spektren, daß unter diesen Bedingungen auch kein Ligandenaustausch erfolgt. Im Vergleich dazu ist der Ligandenaustausch in den entsprechenden Acetylverbindungen **2** und **4** zu 90% erfolgt, wenn man den Komplex **2** 28 Stunden auf 90°C bzw. **4** 4 Stunden auf 80°C erhitzt.

Diskussion

Das in der Einleitung gegebene Schema 1 muß erweitert werden, um den beschriebenen Befunden Rechnung zu tragen (Schema 6). Geht man von den reinen Diastereomeren **Ba** oder **Bb** aus, so wird in den ersten geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritten α und β der Aminophosphan-Ligand L zu den Zwischenstufen **Z** und **Z'** abgespalten, die sich nur in der Chiralität am Fe-Atom unterscheiden und die in ihren relativen

Schema 6



ven Fe-Konfigurationen mit den Diastereomeren **a** und **b** übereinstimmen. Wir nehmen an, daß die Dissoziation von L eigentlich eine intramolekulare Substitution von L durch den Sauerstoff der COR-Gruppe darstellt. Durch Drehung um die Fe – Acyl-Bindung kommt der Sauerstoff auf die Seite des Aminophosphans, substituiert dieses und nimmt stereospezifisch dessen Koordinationsposition unter Bildung der Zwischenstufe **Z** mit dihapto-gebundenem Acylliganden ein. Die Zwischenstufe **Z** kann

1. mit L in stereospezifischer Reaktion zu **Ba** zurückreagieren (oder mit L' zu den entsprechenden Substitutionsprodukten),

2. durch Alkylwanderung vom Acyl-Kohlenstoff zum Eisenatom in das achirale Umlagerungsprodukt $C_5H_5Fe(CO)_2R$ **A** übergehen (Reaktionsschritt γ),

3. ihre Konfiguration zu **Z'** ändern (Reaktionsschritt δ).

Die Inversion von **Z** zu **Z'** könnte z. B. durch eine 180° -Rotation des Acylliganden in Bezug auf das $C_5H_5Fe(CO)$ -Fragment erfolgen, wie an anderen dihapto-Acyl-Komplexen nachgewiesen⁴³⁾. Der Übergang von einer Eisen-Konfiguration in **Ba** und **Z** zu anderen in **Bb** und **Z'** ist aber auch über das achirale Umlagerungsprodukt $C_5H_5Fe(CO)_2R$ (**A**) möglich, von dem aus beide Zwischenstufen **Z** und **Z'** durch Alkylwanderung vom Fe-Atom an eine der beiden enantiotopen CO-Gruppen zugänglich sind (Umkehrung des Reaktionsschrittes γ).

Daß ausgehend von den Diastereomeren **a** und **b** die Temperaturen, bei denen Umlagerung und Epimerisierung beginnen, praktisch nicht von der Größe des Acylrestes $R = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2$, sehr stark dagegen vom Rest $R' = H, CH_3, C_2H_5, CH_2C_6H_5$ am Stickstoffatom des Aminophosphanliganden abhängen, ist mit dem Konzept der intramolekularen Substitution des Aminophosphan-Liganden L durch den Acylsauerstoff in Einklang. Je größer der Rest R' am Stickstoffatom ist, und damit der Phosphanligand L insgesamt, umso leichter kann der Acylsauerstoff bei Rotation um die Fe – Acyl-Bindung mit ihm in Wechselwirkung treten und ihn substituieren. Bei dieser Substitution weist der Rest R der Acylgruppe auf die Seite des kleinen CO-Liganden. Dabei tritt keine sterische Hinderung auf. Zudem wird bei der Bildung der dihapto-Acyl-Zwischenstufe der Winkel $R-C-Fe$ vergrößert. Dementsprechend ist kein Einfluß verschiedener Reste R auf die Geschwindigkeit der Bildung der Zwischenstufe **Z** und damit auf Umlagerung und Epimerisierung feststellbar.

Die Daten in den Tabellen 1 und 2 sowie in Abb. 2 zeigen, daß die Epimerisierung erst beginnt, wenn sich eine gewisse Konzentration an Umlagerungsprodukt $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ aufgebaut hat, dessen Reaktion mit dem sich ebenfalls ansammelnden oder zugesetzten Aminophosphan dann über die beiden spiegelbildlichen Zwischenstufen zu den beiden Diastereomeren **a** und **b** führt. Dies zeigt, welche Rolle dem achiralen Umlagerungsprodukt **A** bei der Epimerisierung zukommt, und läßt den Schluß zu, daß die Umwandlung der Zwischenstufe **Z** in ihr Spiegelbild **Z'** langsam sein muß gegenüber der Umlagerung zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$. Anderenfalls müßte die Epimerisierung gleichzeitig mit der Bildung des Umlagerungsprodukts einsetzen und nicht zeitversetzt erst dann, wenn eine genügende Menge **A** entstanden ist.

Beim Ligandenaustausch erfolgt je nach den Bedingungen mehr oder weniger stereoselektive Bildung der Substitutionsprodukte $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L'$ (Tab. 3), wobei Retention der Konfiguration überwiegt. Dies ist nach Schema 6 so zu erklären, daß die bei der L-Dissoziation entstehende Zwischenstufe $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)$ (**Z**) chiral ist und durch Angriff von L' unter Bildung der Substitutionsprodukte $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L'$ unter Konfigurationserhaltung abgefangen werden kann. Selbst bei großem Überschuß von Liganden $L' = P(C_6H_5)_3, P(n-Bu)_3$ oder $P(CH_3)_3$ läßt sich jedoch auch in den Lösungsmitteln Benzol oder Toluol eine optische Reinheit der Substitutionsprodukte von etwa 60% nicht überschreiten. Mit den Liganden $L' = P(OEt)_3$ und CNC_6H_{11} , und in den Lösungsmitteln THF, Nitromethan, DMSO, DMF und Acetonitril auch mit $L' =$ Phosphan, ergeben sich nur optische Ausbeuten von etwa 10%.

Da, wie vorher ausgeführt, eine im Vergleich zur Umlagerung rasche Racemisierung der Zwischenstufe **Z** ausgeschlossen werden muß, könnte man versuchen, den Racemisierungsanteil bei der Ligandensubstitution wiederum über das achirale $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ (**A**) zu erklären, das auch bei diesen Austauschreaktionen zu 10–15% gebildet wird.

Dagegen spricht, daß die optische Reinheit der Substitutionsprodukte nicht höher wird, wenn man die Austauschreaktion statt wie in den übrigen Versuchen bei 70–80% viel früher abbricht, etwa bei 20% wie in Versuch 3 von Tab. 3. Diese Befunde sowie die starke Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Reinheit sowohl der isolierten Substitutionsprodukte als auch der zurückgewonnenen Ausgangsverbindungen werden besser durch die weiter unten diskutierte Konkurrenzreaktion (Schema 8) erklärt.

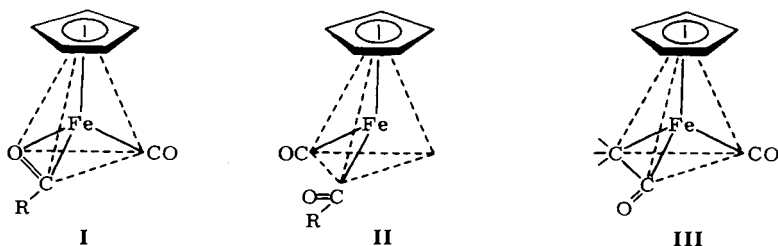
Um das Ausmaß der Beteiligung des Umlagerungsproduktes $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ an der Epimerisierung der Komplexe **1–6** bzw. bei den Ligandenaustauschversuchen nachzuweisen, wurde versucht, das während der Reaktion gebildete $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ abzufangen. Dazu bot sich die außerordentlich rasche Reaktion mit SO_2 zu $C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CH_3$ ⁴⁴⁾ an, das thermisch gegenüber $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ bzw. $P(C_6H_5)_3$ inert ist. Entsprechende Versuche scheiterten jedoch. Der Komplex **2a** ist zwar nach 42 h bei 90 °C in Benzol vollständig epimerisiert, in Gegenwart von SO_2 bilden sich jedoch lediglich 12% $C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CH_3$. Epimerisierung des eingesetzten Komplexes **2a** und Ligandenaustausch mit $P(C_6H_5)_3$ oder $P(n-Bu)_3$ sind in Benzol bei 3 bar SO_2 -Druck unter den genannten Bedingungen nicht zu beobachten.

Auch die kinetischen und stereochemischen Untersuchungen an den Komplexen **15** und **16** mit einer CH_2CH_2 -Brücke zwischen Cyclopentadienyl- und Acylgruppe sind gut mit dem Schema 6 vereinbar. Bedingt durch die Kürze der Brücke ist der Acyl-Sauerstoff in diesen Komplexen vom C_5H_5 -Ring weggerichtet. Eine freie Rotation um die Fe–Acyl-Bindung ist nicht möglich. Damit kann der Acylsauerstoff aus Ringspannungsgründen auch den Phosphanliganden **L** intramolekular nicht zur Zwischenstufe **Z** substituieren. Epimerisierung und Ligandenaustausch sind deshalb in **15** und **16** nicht zu beobachten.

Der Ligandenaustauschversuch der ^{13}C -markierten Verbindung **13a, b** mit $L = P(CH_3)_3$ unter Bildung von **14** ist ebenfalls in Übereinstimmung mit Schema 6. Die Zwischenstufe **Z**, die die Markierung ausschließlich in der Acetylposition trägt, wird von $P(CH_3)_3$ zum Substitutionsprodukt abgefangen, das überwiegend in der Acetylposition markiert ist. Der Übergang von etwa 12% der Markierung auf die terminale CO-Position im Austauschprodukt kann durch die Mitbeteiligung des Umlagerungsproduktes $C_5H_5Fe(CO)(^{13}CO)CH_3$ (**A**) erklärt werden, das ja auch bei Ligandenüberschuß L' stets im Reaktionsgemisch vorhanden ist (Tab. 3) und von dem aus die Markierung gleichermaßen in die endständige CO- oder die Acylposition kommen kann. In Gegenwart eines Überschusses des in **13b** enthaltenen Aminophosphans $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ dagegen kommt es nicht nur zu einer Verteilung des ^{13}C auf Acetyl- und Carbonylpositionen, sondern auch zur Epimerisierung.

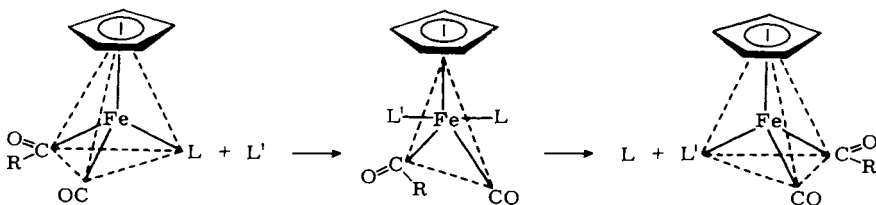
Für die chiralen Zwischenstufen kann man neben der in Schema 6 und 7 verwendeten dihapto-Form **I**, die auch von Flood vorgeschlagen wurde⁴⁵⁾, die Formen **II** und **III** diskutieren.

Schema 7



II würde entstehen, wenn **L** aus **B** abdissoziiert, ohne daß die übrigen Liganden ihre Anordnung im Raum ändern. Typ **II** wurde bisher im Fe-System und auch in verwandten Systemen favorisiert⁴⁶⁻⁴⁸, da auch Rechnungen zeigten, daß derartige ungesättigte 16e-Spezies pyramidal sein sollten und nur über eine größere Aktivierungsschwelle in ihr Spiegelbild umklappen können⁴⁹). Die Experimente mit den C_5H_5 -Acyl-verbrückten Komplexen **15** und **16** machen jedoch **II** als Zwischenstufe unwahrscheinlich, denn auf der Basis einer solchen Zwischenstufe ist nicht einzusehen, warum eine L-Dissoziation in den unverbrückten Komplexen **2** und **4** eintritt, nicht aber in den verbrückten Derivaten **15** und **16**. Die Bindung der CH_3 -Gruppe des Acyl-Liganden in **III** würde formal einer Dreizentren-Zweielektronenbindung wie in $[Al(CH_3)_3]_2$ entsprechen. **III** ist jedoch ebenfalls als Zwischenstufe auszuschließen, da sich diese Geometrie bei Rechnungen am System $CH_3Mn(CO)_5$ als Übergangszustand erwiesen hatte²⁹). Wir bevorzugen Vorschlag **I**, weil dihapto-Acyl-Liganden in den letzten Jahren mehrfach nachgewiesen worden sind^{43,50-55}) und weil sich die Abhängigkeit von Umlagerung und Epimerisierung von den Resten R und R' in den Komplexen **1-6** sowie das Verhalten der verbrückten Komplexe damit am besten erklären läßt. Auch die Phosphandissoziation in den den Fe-Komplexen **1-14** nach dem Nitrosyl-Verschiebungssatz analogen Mn-Komplexen $C_5H_5Mn(NO)(COR)PR_3$ dürfte über ähnliche dihapto-Acyl-Zwischenstufen ablaufen^{46,47}), während Berechnungen für die Alkylwanderung im Mn-System $CH_3Mn(CO)_5$ keine Anhaltspunkte für das Auftreten von dihapto-Acyl-Zwischenstufen ergaben²⁸).

Schema 8



Neben dem dissoziativen Mechanismus in Schema 6 ist jedoch auch noch ein assoziativer Mechanismus (Schema 8) in Betracht zu ziehen, bei dem ein Ligand L oder L' den Komplex $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L$ wie bei einer organischen S_N2 -Reaktion von der

Rückseite angreift. Dabei wird der Ligand L unter Inversion der Konfiguration am Fe-Atom verdrängt. Mit diesem bimolekularen Mechanismus ist besonders bei hohen L- oder L'-Konzentrationen zu rechnen. Die Mitbeteiligung dieser Reaktion könnte z. B. die mit Schema 6 nicht zu vereinbarende Abhängigkeit der Epimerisierung von **2** von der Konzentration des zugesetzten Phosphans (Tab. 2) erklären und ebenso die differierenden Stereoselektivitäten der Ligandenaustauschreaktionen $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L + L'$, deren Lösungsmittelabhängigkeit durch die unterschiedliche Begünstigung der dissoziativen bzw. assoziativen Mechanismen in Schema 6 und 8 zustande kommen könnte. Die verbrückten Komplexe **15** und **16** widerstehen einem Angriff nach Schema 8, weil die CH_2CH_2 -Brücke zwischen Cyclopentadienyl und Acyl die Rückseite der Komplexe gegen den Angriff von L oder L' abschirmt und weil in einem trigonal-bipyramidalen Übergangszustand – oder einer trigonal-bipyramidalen Zwischenstufe, wenn der C_5H_5 -Ligand in der Zwischenstufe nur trihapto-gebunden ist⁵⁶ – die Brücke der Aufweitung des Bindungswinkels Fünfring – Eisenatom – Acylgruppe zu großen Widerstand entgegensetzt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF AG* und der *Dynamit Nobel AG* für Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Licht und unter Verwendung von absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. *Abhängigkeit der beim Erhitzen der Komplexe 1–6 eintretenden Umlagerung und Epimerisierung von der Komplex- und Liganden-Konzentration:* Alle Versuche wurden in abgeschmolzenen 1H -NMR-Röhrchen durchgeführt. Für jede Meßreihe wurde die Konzentration an Komplex und zugesetztem Phosphan durch genaue Einwaage der einzelnen Komponenten (Komplex, Phosphan und Lösungsmittel) ermittelt. Die Proben wurden auf die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Temperaturen $\pm 0.1^\circ C$ erhitzt. Nach den angegebenen Zeitabständen wurde rasch auf Raumtemp. abgekühlt. Aus dem Verhältnis der Integrale (Integration bzw. Planimetrie) der entsprechenden Signalgruppen in den 1H -NMR-Spektren wurden die Konzentration an Umlagerungsprodukt $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ und der Epimerisierungsgrad **a**: **b** bestimmt.

2. *Durchführung der Ligandenaustauschexperimente in den Komplexen 2–4:* Die Austauschversuche in deuterierten Lösungsmitteln (Tab. 3) wurden wie unter 1. beschrieben, in abgeschmolzenen 1H -NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Versuche 1, 2, 11 und 14 in 25-ml-Kölbchen wurden nach Abbruch der Reaktion präparativ aufgearbeitet. Bei der Chromatographie an SiO_2 mit Benzol können die freien Liganden sowie das Umlagerungsprodukt $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ abgetrennt werden. Mit Ether lassen sich Austauschprodukt und Ausgangsverbindung als gelbe bis gelborange Zone eluieren, deren Trennung mittels präparativer Flüssigkeitschromatographie^{21,22} gelingt.

Zur Bestimmung der optischen Reinheit der durch Ligandenaustausch erhaltenen Verbindungen **7–11** wurden diese in $[D_8]Aceton$ mit $Eu(TBC)_3$ ³⁵ versetzt. Dabei ergaben molare $Eu(TBC)_3$ -Anteile zwischen 0.9 und 1.2, bezogen auf die Komplex-Konzentration, die besten Aufspaltungen der zunächst isochronen 1H -NMR-Signale³⁹.

3. *Photochemische Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2(^{13}COCH_3)$ mit $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$:* 1.8 g (8.14 mmol) $C_5H_5Fe(CO)_2(^{13}COCH_3)$ ²⁶, Markierungsgrad 88% (Prozentanteil des ^{13}CO -Isotops: $M^+ 88$, $M^+ - CH_3 89$, $M^+ - CO 89$, $M^+ - 2 CO 86\%$), werden in Gegenwart von 5.0 g

(15.65 mmol) $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ [$R^* = CH(CH_3)(C_6H_5)$] in 250 ml Toluol bei $-70^\circ C$ mit einer Hg-Dampflampe 150 W bestrahlt. Nach Entwicklung der berechneten CO-Menge wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an SiO_2 chromatographiert. Mit Benzol läßt sich der Komplex $C_5H_5Fe(^{13}CO)(CH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**12a, b**) als orangerote Zone eluieren. Ein geringer Anteil an $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**13a, b**) läuft mit Benzol/Ether (10:1) als gelbe Zone. Die gute Löslichkeit beider Verbindungen macht sich beim Abziehen des Lösungsmittels durch ein starkes Aufschäumen der Rückstände bemerkbar. Durch Rühren in Pentan lassen sie sich in pulverige Form überführen.

13a, b: Ausb. 300 mg [7%, bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2(^{13}COCH_3)$]. – IR (KBr): $^{12}C \equiv O$ 1912; $^{12}C = O$ 1603; $^{13}C = O$ 1571 cm^{-1} .

12a, b: Ausb. 2.8 g [71%, bez. auf $C_5H_5Fe(CO)_2(^{13}COCH_3)$]. – IR (Toluol): $^{12}C \equiv O$ 1906; $^{13}C \equiv O$ 1861 cm^{-1} .

4. *Umsetzung von $C_5H_5Fe(^{13}CO)(CH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ [$R^* = CH(CH_3)(C_6H_5)$] (**12a, b**) mit CO:* Die Lösung von 2.8 g (5.78 mmol) **12a, b** in 30 ml Benzol wird in einem 250-ml-Rollautoklaven bei 400 at CO-Druck 5 Tage auf ca. $30^\circ C$ gehalten. Dann wird das Reaktionsgemisch zur Abtrennung der Ausgangsverbindung an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol läßt sich das Ausgangsmaterial eluieren, mit Benzol/Ether (10:1) läuft als gelbe Zone das CO-Insertionsprodukt $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**13a, b**), Ausb. 1.5 g (50%, bez. auf **12a, b**).

5. *Diastereomerentrennung von $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**13a, b**):* Die Trennung erfolgte durch präparative Flüssigkeitschromatographie unter Druck. Das beschriebene Zwei-Säulen-System^{21, 22}) mußte zur vollständigen Auftrennung viermal durchlaufen werden. Die Isomeren **13a** und **13b** wurden quantitativ in optisch reiner Form erhalten. Optische Drehungen: **13a** $[\alpha]_{436}^{20} + 1200^\circ$; **13b** $[\alpha]_{436}^{20} - 1590^\circ$ ($3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Toluol).

6. *Stereochemische Untersuchungen an $C_5H_5Fe(CO)(^{13}COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (**13b** und **13a, b**)*

Für den *Epimerisierungsversuch* wurden 400 mg des optisch reinen ($-$)₄₃₆-Diastereomeren **13b** in 20 ml Toluol mit 2.0 g $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ [$R^* = CH(CH_3)(C_6H_5)$] (Molverhältnis 1:8) 42 h auf $90^\circ C$ erhitzt. Zur Abtrennung des freien Phosphans und des gebildeten Umlagerungsproduktes $C_5H_5Fe(CO)(^{13}CO)(CH_3)$ wurde das Reaktionsgemisch an SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Dann wurde der epimerisierte Komplex **13a, b** mit Ether eluiert. In **13a, b** ist das Verhältnis $^{13}CO : ^{13}COCH_3 = 50 : 50$ (Prozentanteil des ^{13}C -Isotops: $M^+ 33$, $M^+ - CH_3 34$, $M^+ - CO 17\%$).

Der *Ligandenaustausch* ausgehend vom Diastereomerenpaar **13a, b** wurde in analoger Weise durchgeführt, nur daß anstelle des Aminophosphans $P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ das Phosphan $P(CH_3)_3$ im Molverhältnis 1:20 zugesetzt wurde. Im Austauschprodukt **14** beträgt der Markierungsgrad der terminalen Carbonylgruppe 12% (Prozentanteil des ^{13}CO -Isotops: $M^+ 88$, $M^+ - CH_3 88$, $M^+ - CO 77\%$).

7. *Darstellung der Komplexe $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)P(C_6H_5)_2NR^*R^*$ **15a, b** und **16a, b**:* 1.16 g (5.0 mmol) $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)_2^{41)}$ und die äquimolare Menge $P(C_6H_5)_2NR^*R^*$ werden in 150 ml Benzol bei Raumtemp. mit einer Hg-Dampflampe 150 W bestrahlt. Nach Entwicklung der berechneten CO-Menge wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an SiO_2 chromatographiert. Mit Benzol/Ether (10:1) lassen sich **15a, b** und **16a, b** als gelbe Zone eluieren. Die Rohprodukte enthalten allerdings laut IR-Spektrum noch einen beträchtlichen Anteil an $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)_2$, der nur durch präparative Flüssigkeitschromatographie abgetrennt werden kann (Laufmittel Benzol/Ether 10:1). **15a, b** und **16a, b** lassen sich durch Abkühlen auf $-20^\circ C$ aus Pentan/Ether-Gemischen in kristallisierter Form erhalten.

15 a, b: Ausb. 72% [bez. auf $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)_2$], Schmp. 104–106 °C. – IR (Toluol): $C \equiv O$ 1933, $C=O$ 1608 cm^{-1} .

$C_{30}H_{30}FeNO_2P$ (523.4) Ber. C 68.84 H 5.78 N 2.67 Gef. C 68.63 H 5.72 N 2.65

16 a, b: Ausb. 65% [bez. auf $C_5H_4CH_2CH_2COFe(CO)_2$], Schmp. 64–66 °C. – IR (Toluol): $C \equiv O$ 1935, $C=O$ 1606 cm^{-1} .

$C_{36}H_{34}FeNO_2P$ (599.5) Ber. C 72.12 H 5.72 N 2.34 Gef. C 72.07 H 5.69 N 2.34

8. Diastereomerentrennung der Komplexe 15 a, b und 16 a, b und stereochemische Untersuchungen: Bei der präparativen Flüssigkeitschromatographie mit Pentan/Benzol/Ether (5:1:1)^{21,22} erhält man bei Aufgabe von etwa 1.0 g des Diastereomergemisches bereits nach Durchlaufen einer Merck-Lobar-Fertigsäule Typ B jeweils zwei getrennte Zonen für die Isomeren **a** bzw. **b**. Dabei werden die (+)₄₃₆-Isomeren **15 a** und **16 a** schneller eluiert als die (–)₄₃₆-Isomeren **15 b** und **16 b**. Optische Drehungen: **15 a** [α]₄₃₆²⁰ + 1150°; **15 b** [α]₄₃₆²⁰ – 1295°; **16 a** [α]₄₃₆²⁰ + 840°; **16 b** [α]₄₃₆²⁰ – 930° ($3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Toluol).

Die Epimerisierungs- und Ligandenaustauschversuche mit den optisch reinen **a**-Diastereomeren der Komplexe **15** und **16** wurden parallel in abgeschmolzenen ¹H-NMR-Röhrchen und präparativ in 25-ml-Kölbchen wie unter 1. und 2. beschrieben durchgeführt.

- 1) LXXII. Mitteil.: H. Brunner und G. Agrifoglio, J. Organomet. Chem. **202**, C 43 (1980).
- 2) J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxid, Springer Verlag, Berlin 1967.
- 3) R. L. Pruett, Adv. Organomet. Chem. **17**, 1 (1979).
- 4) I. Wender und P. Pino, Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vols. 1 und 2, John Wiley & Sons, New York 1977.
- 5) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. **11**, 87 (1973).
- 6) F. Calderazzo, Angew. Chem. **89**, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 299 (1977).
- 7) R. J. Mawby, F. Basolo und R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5043 (1964).
- 8) K. Noack und F. Calderazzo, J. Organomet. Chem. **10**, 101 (1967).
- 9) K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, Inorg. Chem. **7**, 345 (1968).
- 10) F. Calderazzo und K. Noack, Coord. Chem. Rev. **1**, 118 (1966).
- 11) G. M. Whitesides und D. J. Boschetto, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4313 (1969).
- 12) R. W. Johnson und R. G. Pearson, J. Chem. Soc. D **1970**, 986.
- 13) J. J. Alexander und A. Wojcicki, Inorg. Chim. Acta **5**, 655 (1971).
- 14) J. P. Collman, S. R. Winter und D. R. Clark, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1788 (1972).
- 15) P. L. Bock, D. J. Boschetto, J. R. Rasmussen, J. P. Demers und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2814 (1974).
- 16) T. G. Attig, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. **51**, C21 (1973).
- 17) T. G. Attig und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. **82**, 397 (1974).
- 18) A. Davison und N. Martinez, J. Organomet. Chem. **74**, C17 (1974).
- 19) P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **13**, 2457 (1974).
- 20) H. Brunner und J. Strutz, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 446 (1974).
- 21) H. Brunner und H. Vogt, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1231 (1978).
- 22) H. Brunner und H. Vogt, J. Organomet. Chem. **191**, 181 (1980).
- 23) I. S. Butler, F. Basolo und R. G. Pearson, Inorg. Chem. **6**, 2074 (1967).
- 24) M. Green und D. J. Westlake, J. Chem. Soc. A **1971**, 367.
- 25) K. Nicholas, S. Raghu und M. Rosenblum, J. Organomet. Chem. **78**, 133 (1974).
- 26) J. J. Alexander und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **12**, 74 (1973).
- 27) J. J. Alexander, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1729 (1975).
- 28) C. R. Folkes und A. J. Rest, J. Organomet. Chem. **136**, 355 (1977).
- 29) H. Berke und R. Hofmann, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7224 (1978).
- 30) F. Calderazzo und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **1**, 30 (1962).
- 31) R. J. Mawby, F. Basolo und R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3994 (1964).
- 32) I. Bernal, H. Brunner, R. G. Gastinger und H. Vogt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 33) J. P. Bibler und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **5**, 889 (1966).
- 34) Y. Yamamoto und H. Yamazaki, Inorg. Chem. **11**, 211 (1972).

- 35) Eu(TBC)₃ = Tris[3-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyliden)-d-campherato]europium.
- 36) T. C. Flood und D. L. Miles, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6460 (1973).
- 37) T. C. Flood und D. L. Miles, J. Organomet. Chem. **127**, 33 (1977).
- 38) T. C. Flood, F. J. DiSanti und D. L. Miles, Inorg. Chem. **15**, 1910 (1976).
- 39) H. Vogt, Dissertation, Univ. Regensburg 1980.
- 40) Merck Sharp und Dohme.
- 41) C. H. DePuy, V. M. Kobal und D. H. Gibson, J. Organomet. Chem. **13**, 266 (1968).
- 42) P. Eilbracht, Chem. Ber. **109**, 1429 (1976).
- 43) G. Erker und F. Rosenfeldt, Angew. Chem. **90**, 640 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 605 (1978).
- 44) A. Wojcicki, Adv. Organomet. Chem. **12**, 31 (1974).
- 45) T. C. Flood, persönliche Mitteilung.
- 46) H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer und W. Steger, Angew. Chem. **86**, 864 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 810 (1974).
- 47) H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. **18**, 151 (1980).
- 48) T. G. Attig, R. G. Teller, S. M. Wu, R. Bau und A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc. **101**, 619 (1979).
- 49) P. Hofmann, Angew. Chem. **89**, 551 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 536 (1977).
- 50) G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 522.
- 51) G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1946.
- 52) G. Fachinetti, C. Floriani und H. Stoeckli-Evans, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 2297.
- 53) E. C. Guzman, G. Wilkinson, J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter und M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 465.
- 54) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner und J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2716 (1978).
- 55) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, V. W. Day, S. H. Vollmer und C. S. Day, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5393 (1980).
- 56) G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem. **145**, 329 (1978).

[363/80]