

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

CIX *. DARSTELLUNG UND ABSOLUTE KONFIGURATION VON (–) π -CYCLOPENTADIENYL-DICARBONYL-MENTHYLMETHOXYCARBEN- MANGAN

S. FONTANA **, U. SCHUBERT und E.O. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. Juli 1977)

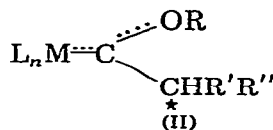
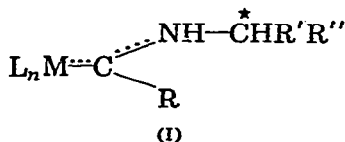
Summary

The title compound has been prepared by reaction of $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ with (+)-menthyllithium and subsequent methylation with $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ and characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and mass spectral and polarimetric measurements. X-ray structure determination revealed the absolute configuration, which is equivalent to that of (–)-menthol.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung wurde durch Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit (+)Menthyllithium und anschließende Methylierung mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ dargestellt und anhand von IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren sowie polarimetrischen Messungen charakterisiert. Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde die absolute Konfiguration bestimmt, die der von (–)Menthol entspricht.

Bisher dargestellte optisch aktive Übergangsmetall—Carben-Komplexe beschränken sich fast ausschliesslich [2] auf Aminosäure- [3] bzw. Amino(organyl)carben-Komplexe I [4,5].



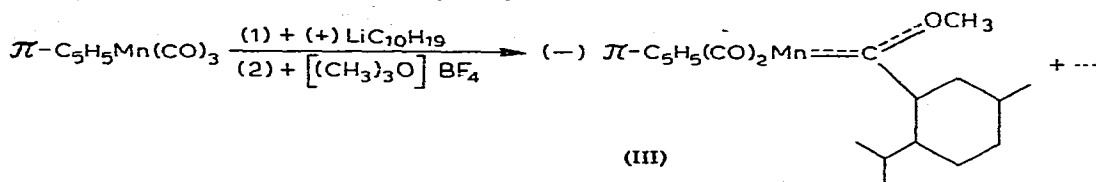
(M = Cr, W, Fe; L = CO, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$; R, R' = Alkyl, Aryl; R'' = Alkyl, Aryl, COOR)

* CVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Korrespondenzautor. Ständige Anschrift: Fac. de Ing. Univ. Cent. Venezuela, Caracas (Venezuela).

Komplexe des Typs II, bei denen sich der Sitz des Chiralitätszentrums in α -Stellung zum Carben-Kohlenstoffatom an einem der organischen Substituenten befindet, sind noch unbekannt. Derartige Komplexe sollten besonders interessant sein, wenn man die Tatsache für präparative Zwecke nützen will, dass das Carben-Kohlenstoffatom ein prochirales Zentrum darstellt.

π -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-(–)menthyl(methoxy)carben-mangan (III), ein erster Vertreter dieses Carben-Komplex-Typs wurde von uns nach bekannter Methode [6] durch Umsetzung von π -C₅H₅Mn(CO)₃ mit (+)Menthylolithium [7] und anschließende Alkylierung dargestellt*.



Die orangegelbe Verbindung III ist gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ihre Zusammensetzung wurde durch Totalanalyse, spektroskopische Untersuchungen sowie Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Das Massenspektrum von III (Atlas CH 4, Ionenquelle TO4, 50 eV, Ofenschiffchen) zeigt den Molekülpeak (m/e 358) und die für Metallcarbonyle typischen Peaks $[M - \text{CO}]^+$ und $[M - 2\text{CO}]^+$ (100% m/e 302).

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums (Perkin-Elmer Modell 21, LiF-Optik) werden die für die beiden Metall-Carbonyl-Liganden zu erwartenden Valenzschwingungen bei 1953 und 1890 cm^{-1} (in Pentan) beobachtet. Entsprechend der lokalen Symmetrie C_{2v} entspricht die kurzwellige Bande der symmetrischen, die längerwellige, geringfügig intensivere Bande der asymmetrischen $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung.

Das ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, rel. int. TMS; Jeol C-60HL) zeigt je ein Singulett für die C₅H₅-Protonen (δ 4.57 ppm, 5H) und die OCH₃-Protonen (δ 4.20 ppm, 3H). Zwei Multipletts bei 1.62 (8H) und 0.88 ppm (11H) können den Protonen des Menthylrestes zugeordnet werden.

Im $\{^1\text{H}\}$ -¹³C-NMR-Spektrum (CO₃COCD₃, chem. Verschiebungen relat. CO₃COCD₃ = 206.5 ppm) weist der Carben-Kohlenstoff mit 351.28 ppm eine mit anderen Mangancarbonylkomplexen [8] vergleichbare hohe Entschirmung auf. Neben den Carbonyl-Kohlenstoffen (235.30), dem π -gebundenen Cyclopentadienylring (87.83) und der Methoxygruppe (72.62) erscheinen die Signale des Menthylsubstituenten zwischen 64.53 und 17.92 ppm.

Der optische Drehwert von III in Benzol beträgt $[\alpha]_{546}^{20} -2800^\circ$. Durch Röntgenstrukturanalyse von III konnte erstmals die absolute Konfiguration eines optisch aktiven Carben-Komplexes bestimmt werden.

III kristallisiert aus Pentan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (Z 2) mit a 1017(1), b 915(1), c 1236(1) pm, β 124.57(8)°, V 942.9 $\times 10^6$ pm³, ρ_{ber} 1.26 g cm⁻³. Die Lageparameter des Metallatoms wurden durch MULTAN, die der restlichen Nichtwasserstoffatome durch anschließende Differenz-Fourier-Synthesen anhand von 1001 Strukturparametern ($2 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $I \geq 3.5\sigma$, empirische

* Inzwischen wurde von uns auch (–)(CO)₅MC(OCH₃)Menthyl sowie (–)trans-Br(CO)₄MCMenthyl (M = Cr, W) dargestellt.

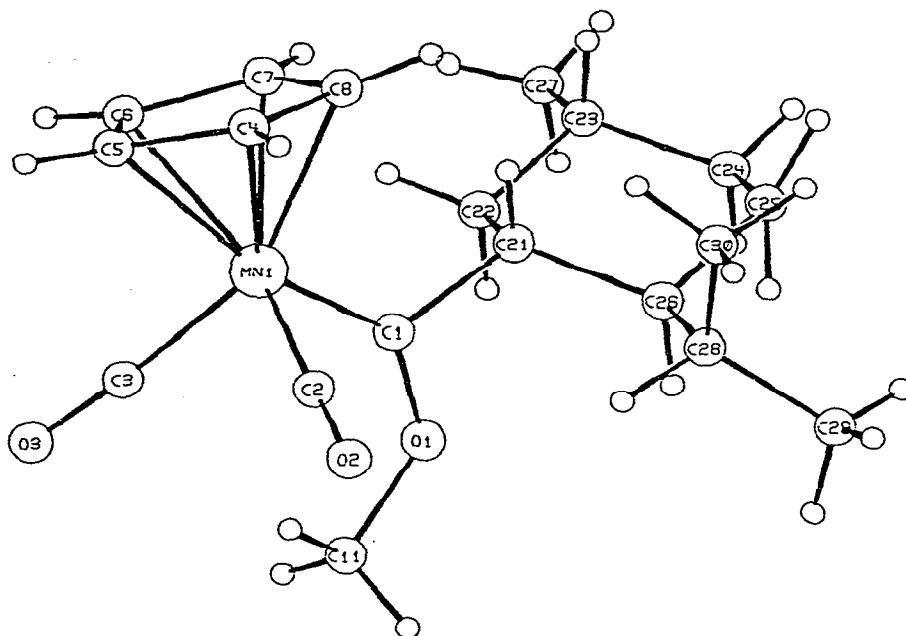


Fig. 1. Ansicht von (–) π -Cyclopentadienyl-dicarbonylmenthylmethoxycarben-mangan.

Absorptionskorrektur, Syntex P2₁/XTL, Intensitätsmessungen mit Mo- K_{α} -Strahlung, λ 71.069 pm) bestimmt. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden teilweise durch Differenz-Fourier-Synthese, teilweise durch Berechnung erhalten. Die Verfeinerung des Lageparameters der Nichtwasserstoffatome erfolgte nach der Vollen-Matrix-Methode.

Die absolute Konfiguration von III wurde mit Hilfe der Annahme bestimmt, dass die Konfigurationen der zwei an keinem der Reaktionsschritte beteiligten asymmetrischen C-Atome des Menthylrestes (C(23) und C(26) in Fig. 1 und Tab. 1 und 2) die gleichen sind wie in (–)Menthol [9]. Für diese Konfiguration konvergieren die R -Faktoren gegen $R_1 = 0.071$ und $R_2 = 0.067$. Die Atom-Lageparameter sind in Tab. 1, die sich daraus berechnenden intramolekularen Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 wiedergegeben. Eine Ansicht des Moleküls zeigt Fig. 1.

Das Mangan-Atom in III ist erwartungsgemäß pseudooktaedrisch konfiguriert. Wie in allen bisher untersuchten Methoxy(organyl)carben-Komplexen liegen in III die Atome Mn(1), C(1), O(1), C(11) und C(21) in einer Ebene; der Abstand C–O(1) ist gegenüber einer Einfachbindung deutlich verkürzt. Die sich daraus ergebenden bindungstheoretischen Vorstellungen wurden bereits mehrfach (s. z.B. [6a], [10], [11]) diskutiert. Die Bindungswinkel am Carben-Kohlenstoff (C(1)) sowie die Abstände C(1)–O(2) und O(1)–C(11) sind innerhalb der Standardabweichung identisch mit denen in Pentacarbonyl-methoxy(methyl)carben-chrom [12]. Wie auch in diesem Komplex ist die Methylgruppe (C(11)) in III *cis*-ständig zum Metall bezüglich der C(1)–O(1)-Bindung. Der Mangan–C_{Carben}-Abstand ist mit 189 pm nur wenig länger als in π -Cyclopentadienyl-dicarbonyl-dimethylcarbenmangan (IV) (187 bzw. 186 pm) [13], wo eine Mesomeriemög-

TABELLE I

ATOM-PARAMETER DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON III (Standardabweichungen in Klammern)

Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp -1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)$

Atom	x/a	y/b	z/c			
Mn(1)	-0.29630(20)	-0.29412(0)	-0.75072(16)			
C(2)	-0.163(2)	-0.360(1)	-0.587(1)			
O(2)	-0.078(2)	-0.395(1)	-0.479(1)			
C(3)	-0.433(2)	-0.442(2)	-0.782(2)			
O(3)	-0.526(1)	-0.528(1)	-0.802(1)			
C(4)	-0.288(2)	-0.074(2)	-0.683(1)	5.6(4)		
C(5)	-0.448(2)	-0.130(2)	-0.752(2)	5.0(4)		
C(6)	-0.496(2)	-0.156(2)	-0.880(1)	5.6(4)		
C(7)	-0.366(2)	-0.119(2)	-0.889(1)	5.6(3)		
C(8)	-0.238(2)	-0.074(2)	-0.769(1)	5.2(3)		
C(1)	-0.177(1)	-0.399(1)	-0.799(1)			
O(1)	0.139(1)	-0.040(1)	-0.209(1)			
C(11)	0.184(2)	-0.157(2)	-0.261(2)			
C(21)	-0.096(1)	-0.331(1)	-0.861(1)	2.8(2)		
C(22)	-0.195(1)	-0.365(1)	-1.008(1)	3.6(3)		
C(23)	-0.131(1)	-0.287(2)	-1.078(1)	4.0(2)		
C(24)	0.044(1)	-0.327(1)	-1.012(1)	4.3(3)		
C(25)	0.143(1)	-0.297(2)	-0.868(1)	4.5(2)		
C(26)	0.080(1)	-0.377(1)	-0.798(1)	3.5(3)		
C(27)	-0.235(1)	-0.321(2)	-1.224(1)	6.6(4)		
C(28)	0.190(2)	-0.357(1)	-0.645(1)	4.3(3)		
C(29)	0.349(2)	-0.435(2)	-0.584(1)	5.6(3)		
C(30)	0.212(2)	-0.205(2)	-0.600(2)	6.0(4)		

Atom	B_{11}	E_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mn(1)	3.11(7)	3.22(0)	3.19(7)	0.0(0)	1.71(6)	-0.15(12)
C(2)	5.8(8)	4.8(8)	3.6(7)	-1.2(6)	2.6(7)	-1.5(6)
O(2)	11.6(9)	7.9(7)	2.7(5)	-1.5(6)	0.9(5)	0.3(5)
C(3)	2.7(8)	11.4(15)	4.9(9)	-0.8(8)	2.9(7)	-1.9(9)
O(3)	6.1(6)	10.0(8)	8.6(7)	-3.9(6)	5.5(6)	-4.5(6)
C(1)	4.3(7)	2.8(7)	3.3(6)	0.4(6)	2.5(5)	1.0(5)
O(1)	4.4(4)	3.7(5)	4.8(5)	0.2(4)	3.3(4)	-1.0(4)
C(11)	7.0(9)	5.3(9)	7.7(9)	-0.3(8)	4.9(8)	-1.0(9)

lichkeit innerhalb des Carben-Liganden fehlt und der Carben-Kohlenstoff nur durch Bindung ans Metall stabilisiert werden kann. Der Abstand des Mn-Atoms zu den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienyl-Ringes beträgt in III 215 pm und ist damit etwas kürzer als in IV (218 pm).

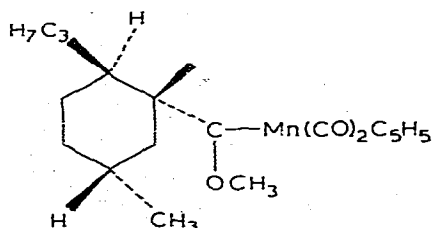


Fig. 2. Absolute Konfiguration von III.

TABELLE 2
BINDUNGS-ABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°) IN III

Mn—C(2)	179(1)	Mn—C(1)	189(2)
C(2)—O(2)	114(2)	C(1)—C(21)	153(2)
		C(1)—O(1)	133(2)
Mn—C(3)	181(2)	O(1)—C(11)	145(2)
C(3)—O(3)	115(2)	C(21)—C(22)	154(1)
		C(22)—C(23)	152(2)
Mn—C(4)	216(2)	C(23)—C(24)	151(2)
Mn—C(5)	214(2)	C(23)—C(27)	152(2)
Mn—C(6)	214(2)	C(24)—C(25)	149(1)
Mn—C(7)	215(2)	C(25)—C(26)	153(2)
Mn—C(8)	215(2)	C(26)—C(21)	155(2)
		C(26)—C(28)	157(2)
		C(28)—C(29)	151(2)
		C(28)—C(30)	152(2)
C(2)—Mn—C(3)	89.0(8)	C(1)—C(21)—C(26)	115.2(10)
C(2)—Mn—C(1)	89.0(7)	C(26)—C(21)—C(22)	109.2(10)
C(3)—Mn—C(1)	95.8(8)	C(21)—C(22)—C(23)	112.1(10)
		C(22)—C(23)—C(24)	109.4(11)
Mn—C(1)—O(1)	132.8(10)	C(23)—C(24)—C(25)	112.9(12)
Mn—C(1)—C(21)	124.6(9)	C(24)—C(25)—C(26)	111.9(12)
O(1)—C(1)—C(21)	102.7(11)	C(25)—C(26)—C(21)	108.4(11)
		C(21)—C(26)—C(28)	113.8(11)
C(1)—O(1)—C(11)	126.8(12)	C(29)—C(28)—C(30)	111.5(13)
		C(22)—C(23)—C(27)	110.5(12)

Der Cyclohexanring der Methylgruppe besitzt Sessel-Konformation; alle drei Substituenten—Methylgruppe, Isopropylgruppe und Metallcarbonyl-Rest — nehmen äquatoriale Positionen ein. Die absolute Konfiguration von III (Fig. 2) ist identisch mit der von (–)Menthol [9] (–OH durch –C(OCH₃)Mn(CO)₂(π-C₅H₅)) ersetzt.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (0.063–0.02 mm, Fa. Merck) wurde bei Raumtemp. am Hochvak. getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

(–)π-Cyclopentadienyl-dicarbonyl-methoxymethyl-carben-mangan

Zu 2.04 g (10 mmol) C₅H₅Mn(CO)₃ in 100 ml Äther wurde bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 10 mmol (+)Menthyllithium [7] in Pentan getropft. Die Reaktionslösung färbte sich dunkelbraun. Nachdem alles Menthyllithium zuge tropft war, wurde noch 30 min gerührt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Der dunkelbraune Rückstand wurde in 50 ml Wasser gelöst und über eine G3-Fritte filtriert, um das nicht umgesetzte Metallcarbonyl zu beseitigen. Danach wurde die Lösung unter Rühren so lange mit kleinen Portionen von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat [14] versetzt, bis die wässrige Phase schwach

sauer reagierte. Der rohe Carben-Komplex schied sich bei Zugabe des Oxoniumsalzes als dunkelbraunes Öl ab.

Der Carbenkomplex wurde mit Pentan extrahiert. Die Pentanphase wurde abgetrennt, über Na_2SO_4 filtriert und auf 10 ml konzentriert. Anschliessend erfolgte Chromatographie mit Pentan an Kieselgel (wassergekühlte Säule).

Die orange Hauptzone wurde aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man gelbe Kristalle. Schmp. 65°C . Ausb. 2.43 g (68% bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$). Gef.: C, 63.52; H, 7.53; Mn, 15.16; O, 13.57. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{MnO}_3$ ber.: C, 63.68; H, 7.54; Mn, 15.36; O, 13.40%. Mol.-Gew.: 358 (MS).

Dank

Wir danken Herrn Dr. F.R. Kreissl für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums, Herrn Prof. H. Brunner für Unterstützung bei den polarimetrischen Messungen sowie Herrn Prof. I. Bernal für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F.R. Kreissl, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 648.
- 2 M.D. Cooke und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 56 (1973) 279.
- 3 (a) K. Weiss und E.O. Fischer, Chem. Ber., 106 (1973) 1277; (b) K. Weiss und E.O. Fischer, Chem. Ber., 109 (1976) 1868.
- 4 (a) H. Brunner, E.O. Fischer und M. Lappus, Angew. Chem., 83 (1971) 1022; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10 (1971) 924; (b) H. Brunner, J. Doppelberger, E.O. Fischer und M. Lappus, J. Organometal. Chem., 112 (1976) 65.
- 5 A. Darrison und D.L. Reger, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 9237.
- 6 (a) E.O. Fischer, Angew. Chem., 86 (1974) 651; Adv. Organometal. Chem., 14 (1976) 1; (b) E.O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine und H. Fischer, Inorg. Synth., Vol. 19, in Vorbereitung.
- 7 W.H. Glaze und C.M. Selman, J. Organometal. Chem., 33 (1968) 1987.
- 8 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 1140.
- 9 (a) V. Prelog, Helv. Chim. Acta 36 (1953) 308; (b) W. Klyne und J. Buckingham, Atlas of Stereochemistry, Chapman and Hall, London 1974, S. 30.
- 10 E.O. Fischer, Pure Appl. Chem., 24 (1970) 407; 30 (1972) 353.
- 11 D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, Chem. Rev., 72 (1972) 545.
- 12 O.S. Mills und A.D. Redhouse, J. Chem. Soc. A, (1968) 642.
- 13 P. Friedrich, G. Besl, E.O. Fischer und G. Huttner, J. Organometal. Chem., 139 (1977) C68.
- 14 (a) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, J. Prakt. Chem., (2) 147 (1937) 257; (b) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. Prakt. Chem., (2) 154 (1937) 83.