

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LXXIV *. NEUE OPTISCH AKTIVE KOMPLEXE DES TYP $C_5H_5Fe(COCH_3)(L)L'$ UND $C_5H_5Fe(CO)(R)L$

HENRI BRUNNER * und HEINZ VOGT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. Oktober 1980)

Summary

The new complexes $C_5H_5Fe(COCH_3)(L)L'$ and $C_5H_5Fe(CO)(R)L$ were synthesized, characterized and resolved into their components, which are shown to be configurationally isomeric with respect to the chiral Fe atom, by fractional crystallization as well as preparative liquid chromatography. The optical purity of the new compounds are determined 1H NMR spectroscopically and their chiroptical properties are reported.

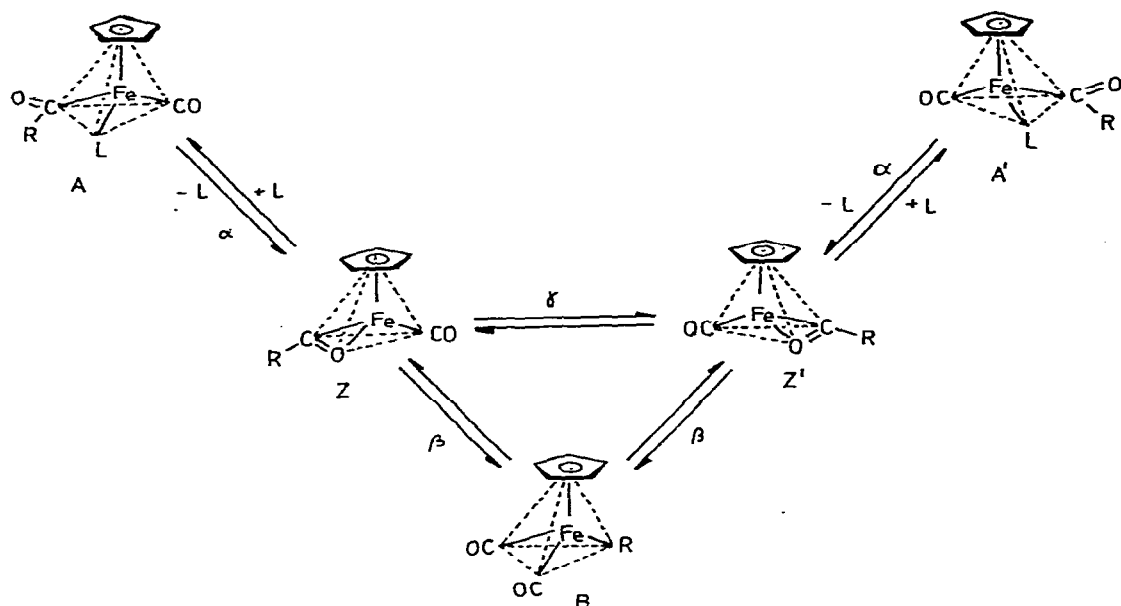
Zusammenfassung

Die neuen Komplexe $C_5H_5Fe(COCH_3)(L)L'$ und $C_5H_5Fe(CO)(R)L$ wurden dargestellt, charakterisiert und durch fraktionierte Kristallisation sowie präparative Flüssigkeitschromatographie in die bezüglich des chiralen Fe-Atoms konfigurationsisomeren Komponenten gespalten. Die optische Reinheit der neuen Verbindungen kann 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt werden; ihre chiroptischen Eigenschaften werden mitgeteilt.

Einleitung

Beim Erhitzen von Komplexen des Typs $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L$ (A bzw. A') tritt unter Freisetzung von L Umlagerung zu $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ (B) sowie Konfigurationsänderung $A \rightleftharpoons A'$ bezüglich des chiralen Eisenatoms ein. Die Konfigurationsänderung am Fe-Atom wird dabei erst rasch, wenn sich genügend Umlagerungsprodukt B angesammelt hat. Kinetische und stereochemische Untersuchungen an optisch aktiven Komplexen unter Einschluss von Ligandenaustauschreaktionen führten zur Aufstellung des Reaktionsmechanismus in Schema 1 [1].

* LXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.



SCHEMA 1

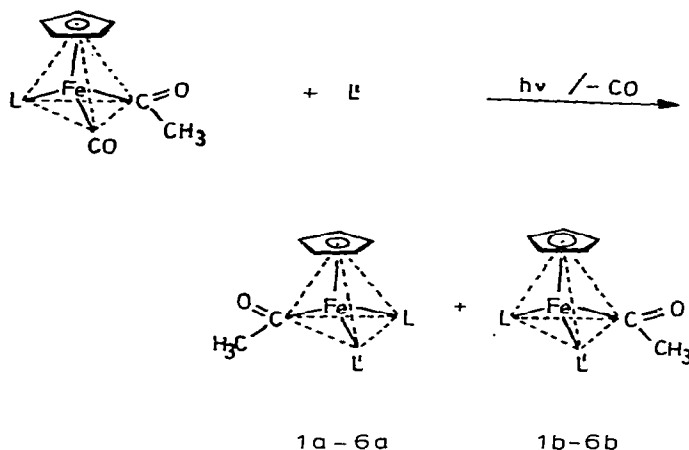
Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt α wird die Fe—L-Bindung gespalten. Die Reaktion stellt keine reine Dissoziation von L dar, sondern eine intramolekulare Substitution von L durch den Acyl-Sauerstoff. Die Bildung der *Dihapto*-Acyl-Zwischenstufe Z erfolgt dabei stereospezifisch. Die Zwischenstufe Z kann mit L zum Ausgangsmaterial zurückreagieren oder mit L' zu optisch aktiven Substitutionsprodukten abgefangen werden. Die Zwischenstufe Z kann sich aber auch zu B umlagern (Reaktionsschritt β) oder ihre Konfiguration zu Z' ändern (Reaktionsschritt γ). Beide Prozesse laufen nebeneinander ab, die Umlagerung ist jedoch wesentlich schneller als die Inversion [1].

Um Schema 1 anhand weiterer chiraler C_5H_5Fe -Komplexe zu prüfen, wurden die neuen Komplexe 1–10, die zum Teil dem Eisen-Acyl-, zum Teil dem Eisen-Alkyl-Typ angehören, dargestellt, in ihre optisch aktiven Komponenten getrennt und charakterisiert [2]. Über die Stereochemie ihrer Reaktionen [2] wird in einer gesonderten Arbeit berichtet.

Darstellung der Komplexe $C_5H_5Fe(COCH_3)(L)L'$ und $C_5H_5Fe(CO)(R)P(C_6H_5)_2NR'R^*$ 1–10

Durch Bestrahlung der Komplexe $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L$ ($L = P(C_6H_5)_2NHR^*$, $P(CH_3)_3$, $P(C_6H_5)_3$) mit der äquimolaren Menge eines Liganden $L' = P(CH_3)_3$, CNR^* , CNC_6H_{11} bei $-70^\circ C$ erhält man die Komplexe des Typs $C_5H_5Fe(COCH_3)(L)L'$ (1–6) gemäss Schema 2. Mit R^* wird dabei der (*S*)-konfigurierte 1-Phenylethylrest abgekürzt. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration in Schema 2 ist willkürlich.

Mit zunehmender Grösse der Liganden L und L' sinkt die Ausbeute und die



L	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHR}^*$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHR}^*$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
L'	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	CNR^*	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	CNR^*	$\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	CNR^*
	1 a, b	2 a, b	3	4 a, b	5	6 a, b

SCHEMA 2

Stabilität der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COCH}_3)(\text{L})\text{L}'$. Überträgt man die Ergebnisse der photochemischen Decarbonylierung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)$ [3] auf das vorliegende System $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$, so bildet sich zunächst unter Abspaltung des terminalen CO-Liganden eine Zwischenstufe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COCH}_3)\text{L}$, die analog $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COCH}_3)\text{CO}$ in Gegenwart eines freien Liganden L' schneller zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COCH}_3)(\text{L})\text{L}'$ abreagiert als sich unter Wanderung der Methyl-Gruppe zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{L}$ umzulagern.

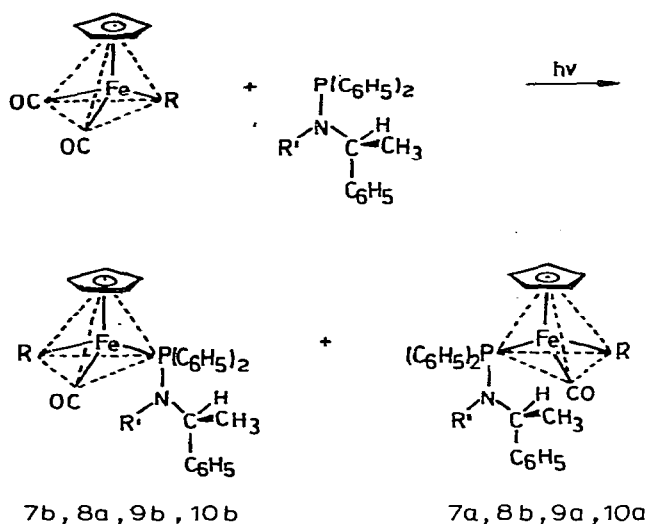
Für $\text{L} = \text{CO}$ dagegen erhält man auch unter diesen Bedingungen fast ausschließlich die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{L}'$ und nur Spuren der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}'$, die jedoch thermisch durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit L' leicht zugänglich sind [4–9]. Die photochemische Decarbonylierung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{L}$ in Gegenwart von $\text{L}' = \text{P}(\text{CH}_3)_3$ liefert neben 1a, b und einem geringen Anteil an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{L}'$ keine weiteren Nebenprodukte. Nur bei höheren $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Konzentrationen erhält man auch etwas 3. Mit $\text{L}' = \text{CNR}^*$ bzw. $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ findet man dagegen neben 2a, b, 4a, b, 5 bzw. 6a, b noch die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{L}$. Bei der photochemischen Darstellung der Diastereomeren a und b der Komplexe 1, 2, 4 und 6 ergeben sich nur geringfügige optische Induktionen von 2–10%.

Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{R})\text{L}$ lassen sich photochemisch aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{COR}$ in Gegenwart von L und aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COR})\text{L}$ darstellen [10–15]. Die Bestrahlung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{COR}$ in Anwesenheit der äquimolaren Menge des entsprechenden optisch reinen Aminophos-

TABELLE 1
 REAKTIONSBEDINGUNGEN, AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN SOWIE $\nu(\text{C}=\text{O})$ - UND $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE 1-6

Verbindung	Reaktionsbedingungen		Ausbeute (%) ^a	Eigenschaften		IR-Spektren ^b	
	Lösungsmittel	Temperatur (°C)		Schmelzpunkt (°C)	Farbe	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1a, b	Toluol	-70	90	140	orange	KBr CHCl ₃ Toluol	1505, 1498 1495 1510
2a, b	Toluol	-70	76	40	gelb	KBr CHCl ₃ Toluol	1563 1553, 1532 1567, 1517
3 ^c	Toluol (Benzol)	-70 (20)	95	98-100	gelb	KBr CHCl ₃ Toluol	1529 1517 1523
4a, b	Toluol	-70	94	ölig	gelb	Hexan	1599
5	Toluol	-70	96	ölig	gelb	Hexan	1597
6a, b	Toluol	-70	92	152	gelb	KBr CHCl ₃ Toluol	1596 1573 1588

^a Bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)_2$. ^b Beckman-Spektrometer 4240. ^c Entsteht auch als Nebenprodukt in Ausbeuten bis 20% bei der Darstellung von Komplex 1a, b bei höheren $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Konzentrationen.



R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅
R'	H	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃
	7 a,b	8 a,b	9 a,b	10 a,b

SCHEMA 3

phins (*S*)-P(C₆H₅)₂NR'R* nach Schema 3 liefert im Gegensatz zur Bestrahlung von C₅H₅Fe(CO)(COR)L in sehr guten Ausbeuten die Verbindung C₅H₅Fe(CO)-(R)P(C₆H₅)₂NR'R* (7–10), die als Diastereomerenpaare a, b anfallen. Die Zuordnung der absoluten Konfigurationen in Schema 3 beruht auf dem Vergleich der CD-Spektren mit denen ähnlicher Verbindungen bekannter absoluter Konfiguration [16–20]. Die dabei auftretenden optischen Induktionen liegen zwischen 5 und 10%. Die Bildung des Nebenprodukts [C₅H₅Fe(CO)₂]₂ kann bei tiefen Temperaturen weitgehend unterdrückt werden. Die Komplexe 7–10 neigen bei Chromatographie an Kieselgel zu Zersetzung; mit zunehmender Grösse des Restes R' am Stickstoffatom nimmt die Stabilität der Verbindungen zu.

Spektren der Komplexe 1–10

Die IR-Spektren der Komplexe C₅H₅Fe(COCH₃)(L)L' (1–6) weisen eine Acetylbande mittlerer Intensität auf, die gegenüber den Komplexen C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)L zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist [4,7,21–25]. Die CNR-haltigen Verbindungen 2 und 4–6 sind durch eine breite Bande hoher Intensität im Bereich 2200–1950 cm⁻¹ charakterisiert (Tabelle 1). Die IR-Spektren der Komplexe 7–10 enthalten eine scharfe Bande hoher Intensität im Bereich terminaler CO-Gruppen (Tabelle 2).

TABELLE 2

REAKTIONSBEDINGUNGEN, AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN SOWIE $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE 7–10

Verbindung	Reaktionsbedingungen		Ausbeute (%) ^a	Eigenschaften		IR-Spektren ^b	
	Lösungsmittel	Temperatur (°C)		Schmelzpunkt (°C)	Farbe	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	
7a, b	Toluol	−70	72	156	orange	KBr CHCl ₃ Toluol	1904 1906 1910
8a, b	Toluol	−70	87	131–133	orange	KBr CHCl ₃ Toluol	1909 1909 1912
9a, b	Toluol	−70	90	59	orange	KBr CHCl ₃ Toluol	1910 1904 1912
10a, b	Toluol	−70	88	108–109	orange	KBr CHCl ₃ Toluol	1903 1906 1907

^a Bezogen auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$. ^b Beckman-Spektrometer 4240.

Die Diastereomeren a und b der Komplexe 1 und 2, nicht dagegen die der Komplexe 4 und 6, unterscheiden sich in ihren ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 3). Bei allen Komplexen 7–11 zeigen die Diastereomeren a und b unterschiedliche chemische Verschiebungen (Tabelle 4). In allen Spektren ist eine Kopplung $J(\text{P}-\text{C}_5\text{H}_5)$ von etwa 1 Hz für jedes im Komplex enthaltene Phosphoratom erkennbar.

Die Massenspektren der Komplexe 1–6 weisen alle als höchsten m/e -Wert den Molekülpeak mit schwacher Intensität auf (Tabelle 5). Dieser wurde für die Verbindungen 1, 2 und 4–6 zusätzlich mit dem Felddesorptionsverfahren gesichert. Der Zerfall der Komplexe 1–6 beginnt grösstenteils mit der Abspaltung

(Fortsetzung s. S. 231)

TABELLE 3

¹H-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE 1–6; WERTE IN ppm; KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz; (Multiplizitäten; hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten)

Verbindung	CH_3 ^f	CCH_3 ^{a, f}	PCH_3 ^g	COCH_3	C_5H_5 ^h	CH	CH ^a	C_6H_5
1b ^{d, b}	29.07(7.2)	—	29.06(8.8)	16.92	35.93(1.6)	m4.38	—	m2.84
1a	28.61(7.2)	—	28.94(8.8)	16.99	35.98(1.6)	m4.38	—	m2.99
2a ^b	28.87(7)	28.67(7)	—	16.96	25.74(1)	m4.27	m5.40	m2.83
2b	28.72(7)	28.67(7)	—	17.09	25.74(1)	m4.27	m5.40	m2.88
3 ^c	—	—	38.71(5)	17.67	35.89(1)	—	—	—
4a ^c	—	28.37(7)	28.73(9)	17.60	25.71(1)	—	m4.87	m2.55
4b	—	28.37(7)	28.72(9)	17.60	25.71(1)	—	m4.87	m2.55
5 ^{c, e}	—	—	28.70(9)	17.57	25.80(1)	—	—	—
6a ^b	—	28.75(7)	—	17.35	25.70(1)	—	m5.40	m2.91
6b	—	28.75(7)	—	17.35	25.70(1)	—	m5.40	m2.91

^a Signale von CNR*. ^b Lösungsmittel: C_6D_6 ; int. TMS. ^c Lösungsmittel: CD_3COCD_3 ; int. TMS. ^d Gerät Bruker WH 90; alle anderen Spektren Gerät Varian T60A. ^e Signale des C_6H_{11} -Restes bei τ 6.03–6.42 ppm und ^b 7.93–8.60 ppm. ^f $J(\text{CHCH}_3)$. ^g $J(\text{PCH}_3)$. ^h $J(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeP})$.

TABELLE 4

¹H-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE 7-10; τ-WERTE IN ppm; KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz; (Multiplizitäten: hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten)

Verbindung	FeCH_3^c	CCH_3^f	NCH_3^g	FeCH_2^e	NCH_2^h	C_5H_5^i	CH	C_6H_5
7b ^{a, c}	210,24(5)	28,98(7)	—	—	—	25,81(1,5)	m4,23	m2,7
7a	210,23(5)	28,76(7)	—	—	—	25,81(1,5)	m4,23	m2,7
8a ^{b, d}	29,73(7,5)	28,70(7)	27,90(7)	—	—	25,97(1,5)	m4,44	m2,92
8b	29,76(7,5)	28,47(7)	27,95(7)	—	—	25,94(1,5)	m4,19	m2,92
9b ^{b, d}	29,71(7,5)	28,48(7)	—	—	25,51(9)	25,92(1,5)	m4,12	m2,86
9a	29,74(7,5)	28,94(7)	—	—	25,53(9)	26,08(1,5)	m4,59	m2,86
10b ^{c, d}	—	28,44(7)	27,91(7)	29,63(7)	—	26,06(1,5)	m4,53	m2,84
10a	—	28,75(7)	27,82(7)	29,63(7)	—	26,06(1,5)	m4,53	m2,84

^a Lösungsmittel: CD_3COCD_3 ; int. TMS, ^b Gerät Bruker WH 90; ^c Gerät Varian T60A, ^d Lösungsmittel: C_6D_6 ; int. TMS, ^e $J(\text{PFeCH}_3)$, $J(\text{PFeCH}_2)$, ^f $J(\text{CHCH}_3)$, ^g $J(\text{PNCH}_3)$, ^h $J(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeP})$.

TABELLE 5
 AUSZUG AUS DEN MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE 1-6: *m/e*-WERTE (rel. Int. in % ^b)

	1	3	2	4	5	6
[M] ⁺ ^a	545(0.3) ^c	316(6)	[M] ⁺ ^a	371(8) ^c	349(10) ^c	557(0.2) ^c
[M - CH ₃] ⁺	530	301(3)	[M - CH ₃] ⁺	356(22)	334(24)	542(0.5)
[M - CO] ⁺	—	—	[M - CO] ⁺	—	—	529(0.8)
[M - COCH ₃] ⁺	502	273(3)	[M - COCH ₃] ⁺	328(12)	305(34)	514(3)
[M - L] ⁺	469(2)	—	[FeL] ⁺	—	—	—
[M - CO, L] ⁺	441(4)	—	[M - L] ⁺	240(8)	—	—
[M - COCH ₃ , L] ⁺	426(14)	—	[M - CH ₃ , L] ⁺	225(12)	—	—
[FeCOL] ⁺	389(2)	—	[M - CO, L] ⁺	212(17)	212(12)	—
[FeL] ⁺	361(1.8)	—	[M - COCH ₃ , L] ⁺	197(100)	197(100)	383(18)
[C ₅ H ₅ FeP(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	306(8)	—	[FeL] ⁺	—	—	318(1)
[L] ⁺	305(25)	—	[C ₅ H ₅ FeP(C ₆ H ₅) ₂ NH] ⁺	—	—	—
[P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺	262(4.5)	—	[P(C ₆ H ₅) ₂ NHR] ⁺	—	—	—
[M - L] ⁺	240(20)	240(6)	[M - CO, L] ⁺	267(2)	245(8)	—
[M - CH ₃ , L] ⁺	225(3)	—	[P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺	—	—	—
[M - CO, L] ⁺	212(40)	212(23)	[M - COCH ₃ , L] ⁺	—	—	262(89)
[C ₅ H ₅ Fe(CO)P(CH ₃) ₂] ⁺	210(18)	210(14)	[C ₅ H ₅ FeCNC ₆ H ₅] ⁺	252(10)	230(34)	295(4)
[M - COCH ₃ , L] ⁺	197(100)	197(100)	[P(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	224(14)	—	224(19)
[C ₅ H ₅ FeP(CH ₃) ₂] ⁺	182(27)	182(4)	[C ₅ H ₅ FeCOP(CH ₃) ₂] ⁺	—	—	—
[C ₅ H ₅ Fe] ⁺	121(32)	121(30)	[P(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	210(13)	210(11)	185(14)
			[C ₅ H ₅ FeCNH] ⁺	—	—	183(100)
			[C ₅ H ₅ Fe] ⁺	148(7)	148(54)	—
			[C ₅ H ₅ Fe] ⁺	121(32)	121(54)	121(33)

^a M⁺ = Molekülion, ^b Isotopenkorrigiert; bezogen auf ⁵⁶Fe = 91.68%, ^c Durch Feildesorption zusätzlich ermittelt.

der Methyl-Gruppe und anschliessendem Austritt des verbliebenen CO-Liganden. Der CNR*-Ligand kann entweder durch Abspaltung von C₂H₄ unter gleichzeitiger Umlagerung zu CNC₆H₅ oder zu CNH fragmentieren. Für den CNC₆H₁₁-haltigen Komplex 5 ist das Fragment C₅H₅FeCNH⁺ besonders stabil. Mit dem Felddesorptionsverfahren konnten auch für die Verbindungen 7, 9, 10 die Molekülpeaks gesichert werden.

Trennung und chiroptische Eigenschaften der Diastereomeren a und b der Komplexe 1, 2, 4 und 6—10

Durch fraktionierte Kristallisation lassen sich nur bei den Verbindungen 1 und 6—10 die Diastereomeren a und b trennen bzw. anreichern. Auffallend ist die leichte Trennbarkeit der Verbindungen 1, 6, 8 und 10. Mittels präparativer Flüssigkeitschromatographie können bei den Verbindungen 1, 2 und 7—10 die Diastereomeren a und b in optisch reiner Form, bei den Komplexen 4 und 6 nur eingereichert erhalten werden [2].

Die optische Reinheit der Verbindungen 1 und 2 lässt sich ¹H-NMR-spektroskopisch aufgrund der diastereotopen Verschiebungen der Signale der COCH₃-, CCH₃-, C₅H₅-Protonen durch Integration bestimmen. Bei den Verbindungen 4 und 6 sind die Signale der einzelnen Protonen-Gruppen der Diastereomeren a und b dagegen isochron. In diesen Fällen gelingt die ¹H-NMR-spektroskopische Unterscheidung der Isomeren durch Zugabe des ¹H-NMR-Shift-Reagens Eu(fod)₃-d₂₇ (0.8- bis 0.9-fach bzgl. Komplexkonzentration) [2]. Die Dubletts der CCH₃-Protonen bei τ 8.75 ppm in C₆D₆ spalten dabei für die a- und b-Diastereomeren mit diastereotopen Verschiebungen bis zu τ 0.2 ppm auf. Bei den Verbindungen 7—10 reichen die diastereotopen Verschiebungen der Signale der CCH₃-, NCH₃- bzw. C₅H₅-Protonen zur ¹H-NMR-spektroskopischen Bestimmung der optischen Reinheit der Diastereomeren a und b aus.

Alle Diastereomeren der Verbindungen 1—10, die bei 436 nm (+)-drehend sind, werden in Schema 1 und 2 der a-Reihe zugeordnet. Alle b-Diastereomeren weisen dementsprechend bei 436 nm (–)-Rotation auf. Die zur Charakterisierung der Komplexe verwendeten spezifischen Drehwerte [α]₄₃₆²⁰ der Diastereomeren a und b der Verbindungen 1, 2, 4 und 6 sind in Tabelle 6, der Verbindungen 7—10 in Tabelle 7 zusammengestellt.

TABELLE 6

SPEZIFISCHE DREHWERTE [α]₄₃₆²⁰ DER KOMPLEXE 1, 2, 4 UND 6, ERHALTEN DURCH (a) FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE, (b) FRAKTIONIERTER KRISTALLISATION (Konzentration 2–5 × 10^{–3} mol/l in Toluol, Perkin–Elmer-Polarimeter Modell 241)

Verbindung	(a)	Optische Reinheit (%)	(b)	Optische Reinheit (%)
1b	–1830°	100	–1895°	100
1a	+1985°	100	+1960°	100
2a	+1120°	100	—	—
2b	–825°	95	—	—
4a	+215°	80	—	—
4b	–135°	50	—	—
6a	—	—	+195°	60
6b	—	—	–290°	100

TABELLE 7

SPEZIFISCHE DREHWERTE DER VERBINDUNGEN 7–10, ERHALTEN DURCH (a) FLÜSSIGKEITSSCHROMATOGRAPHIE, (b) FRAKTIONIERTE KRISTALLISATION (Konzentration: $3\text{--}4 \times 10^{-3}$ mol/l in Toluol, Perkin–Elmer-Polarimeter Modell 241)

Verbindung	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{30}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	Optische Reinheit (%)
7b	+95°	+185°	−795° (a)	100
	+70°	+135°	−545° (b)	70
7a	−200°	−355°	+535° (a)	100
	−140°	−225°	+320° (b)	70
8a	−320°	−670°	+1990° (a)	100
	−205°	−480°	+1630° (b)	60
8b	+410°	+720°	−2030° (a)	100
	+390°	+710°	−2010° (b)	100
9b	+80°	+165°	−870° (a)	100
	+40°	+90°	−565° (b)	40
9a	−215°	−355°	+595° (a)	100
	−195°	−315°	+590° (b)	95
10b	+920°	+1160°	−340° (a)	100
	+740°	+910°	−285° (b)	60
10a	−810°	−1140°	+370° (a)	100
	−805°	−1135°	+360° (b)	100

Figur 1 zeigt die CD-Spektren für die Isomeren b der Komplexe 1, 2, 4 und 6. Die Isomeren a, die sich von den b-Formen nur in der Konfiguration am Fe-Atom unterscheiden, weisen nahezu spiegelbildliche CD-Kurven auf [2],

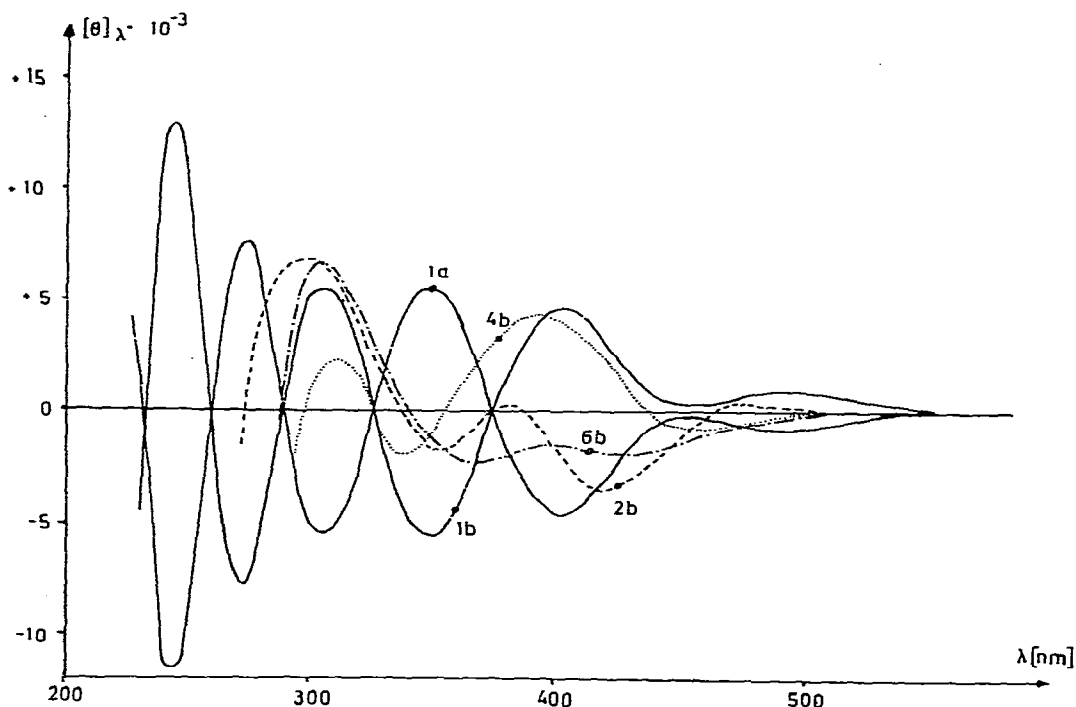


Fig. 1. CD-Spektren der Komplexe 1a, 1b, 2b, 4b, 6b. Optische Reinheit von 6b etwa 60%. Konzentration etwa 10^{-3} mol/l in n-Hexan-Uvasol. Gerät Jasco J 40A.

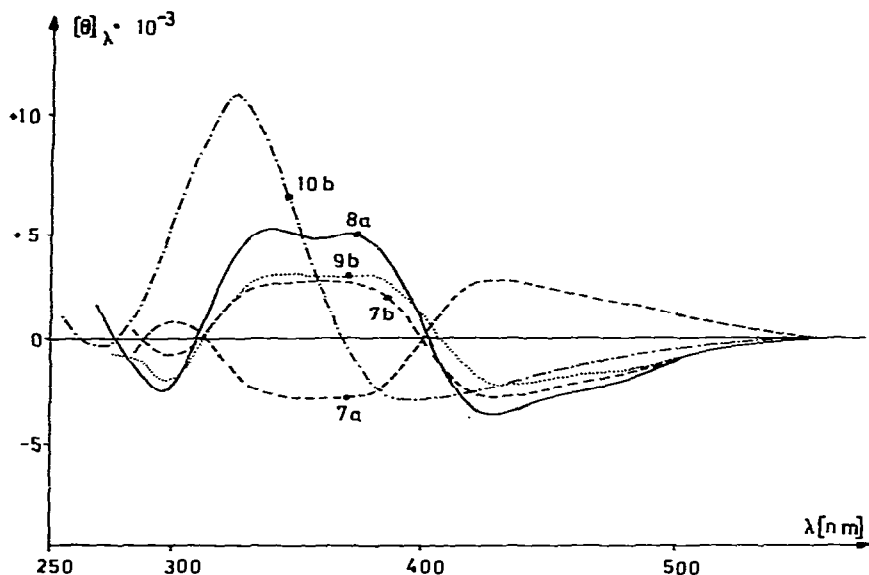


Fig. 2. CD-Spektren der Komplexe 7a, 7b, 8a, 9b, 10b. Konzentration etwa 10^{-3} mol/l in n-Hexan-Uvasol. Gerät Jasco J 40A.

wie für 1a/1b in Fig. 1 gezeigt ist. Die grosse Ähnlichkeit der CD-Spektren der optisch reinen Isomeren b der Komplexe 7, 9 und 10 und des Diastereomeren a der Verbindung 8 macht die Annahme derselben Konfiguration am Fe-Atom sehr wahrscheinlich (Fig. 2). Die CD-Kurven der optisch reinen Isomeren 7a, 9a, 10a und 8b sind dazu praktisch spiegelbildlich [2], wie aus dem Vergleich von 7a und 7b in Fig. 2 deutlich wird.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Licht unter Verwendung von absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. Darstellung der Komplexe $C_5H_5Fe(COCH_3)(L)L'$ (1–6)

5 mmol $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)L$ und die äquimolare Menge an L' werden in 50 ml Toluol bei $-70^\circ C$ mit einer Hg-Dampflampe 125 W bestrahlt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei von gelb nach orange. Nach Entwicklung der theoretisch berechneten CO-Menge wird die Bestrahlung abgebrochen, das Reaktionsgemisch eingeeengt und der rote Rückstand an $SiO_2/Benzol$ chromatographiert. Nur Komplex 1 lässt sich mit Benzol/Ether 5/1 eluieren, die Verbindungen 2–6 laufen erst mit Aceton/Ether 10/1. Die Verbindungen 1 und 3 können nach dem Abziehen des Lösungsmittels in pulvriger Form erhalten werden, die Komplexe 2 und 4–6 fallen dagegen als viskose Öle an. Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Eigenschaften der Verbindungen 1–6 sind in Tabelle 1 und die analytischen Daten in Tabelle 8 zusammengestellt.

TABELLE 8
ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE 1–10

Verbindung	Summenformel	Analysen (Gef. (ber.) (%))			Mol. Gew. (Gef. (ber.))
		C	H	N	
1a, b	C ₃₀ H ₃₇ FeNOP ₂ (545.5)	65.92 (66.05)	6.76 (6.84)	2.59 (2.57)	545 ^{a, b} (545)
2a, b	C ₃₆ H ₃₇ FeN ₂ OP (600.5)	71.88 (72.00)	6.24 (6.21)	4.71 (4.66)	600 ^{a, b} (600)
3	C ₁₃ H ₂₆ FeOP ₂ (316.2)	49.36 (49.38)	8.23 (8.29)	—	316 ^{a, b} (316)
4a, b	C ₁₉ H ₂₆ FeNOP (371.3)	61.37 (61.47)	6.95 (7.06)	3.74 (3.77)	371 ^{a, b} (371)
5	C ₁₇ H ₂₈ FeNOP (349.3)	58.52 (58.46)	7.92 (8.08)	3.96 (4.01)	349 ^{a, b} (349)
6a, b	C ₃₄ H ₃₂ FeNOP (557.5)	73.11 (73.25)	5.82 (5.79)	2.44 (2.51)	557 ^{a, b} (557)
7a, b	C ₂₇ H ₂₈ FeNOP (469.4)	68.81 (69.09)	5.79 (6.01)	2.72 (2.98)	469 ^b (469)
9a, b	C ₃₄ H ₃₄ FeNOP (559.5)	72.83 (72.99)	6.05 (6.13)	2.41 (2.50)	559 ^b (559)
10a, b	C ₃₄ H ₃₄ FeNOP (559.5)	72.84 (72.99)	5.95 (6.13)	2.51 (2.50)	559 ^b (559)

^a Massenspektroskopisch. ^b Massenspektroskopisch durch Felddesorption.

2. Trennung der Diastereomeren a und b der Komplexe 1, 2, 4 und 6

2 g des Diastereomerenpaares 1a, b werden in einem Gemisch aus 100 ml Pentan und 30 ml Ether gelöst und auf -30°C abgekühlt. Das schwerer lösliche Isomere 1a scheidet sich in orangen Kristallen in optisch reiner Form innerhalb 24 h ab. Das leichter lösliche Isomere 1b lässt sich ebenfalls optisch rein erhalten, wenn die Mutterlauge auf etwa 2/3 des Volumens eingengt und nochmals auf -30°C abgekühlt wird.

Ähnlich verhält sich Verbindung 6a, b. Hier genügt es bereits, 2 g des Diastereomergemisches mit 20 ml Pentan und 60 ml Ether zu versetzen und bei Raumtemperatur zu rühren, um das schwerer lösliche Isomere 6b in optisch reiner Form zu erhalten. In der Mutterlauge bleibt das leichter lösliche Isomere 6a angereichert zurück.

Die Trennung der Diastereomeren a und b der Komplexe 1, 2, 4 und 6 durch präparative Flüssigkeitschromatographie erfolgte wie beschrieben [24,25]. Als Laufmittel diente für Komplex 1a, b ein Gemisch aus Pentan/Benzol/Ether 5/1/2, für die Komplexe 2a, b, 4a, b und 6a, b ein Gemisch aus Pentan/Ether 1/1. Nur für die Aminophosphin-Komplexe 1 und 2 liessen sich im Verlauf der Chromatographie deutlich zwei Zonen für die Diastereomeren a und b erkennen. Dabei werden mit Ausnahme von Komplex 1 die (+)₄₃₆-drehenden Diastereomeren a schneller als die (-)₄₃₆-drehenden b eluiert. Komplex 1a, b neigt an SiO₂ zu Zersetzung.

3. Darstellung der Komplexe C₅H₅Fe(CO)(R)L (7–10)

5 mmol C₅H₅Fe(CO)₂R und die äquimolare Menge an L = P(C₆H₅)₂NR'R* werden in 250 ml Toluol bei -70°C mit einer Hg-Dampflampe 150 W bestrahlt.

Das gelbe Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei dunkelrot. Die CO-Entwicklung ist nach etwa 2 h beendet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende rote Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Zunächst wird mit Pentan das nicht umgesetzte $C_5H_5Fe(CO)_2R$ und $P(C_6H_5)_2NR'R^*$ abgetrennt. Mit einem Gemisch Pentan/Benzol 10/1 lassen sich die Verbindungen 7–10 als breite rote Zonen eluieren. Beim Abziehen des Lösungsmittels tritt ein starkes Aufschäumen der Rückstände ein. Durch Auflösen in Pentan und Abkühlen auf $-70^\circ C$ lassen sich die Komplexe in pulvriger Form erhalten. Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Eigenschaften der Verbindungen 7–10 sind in Tabelle 2 und die analytischen Daten in Tabelle 8 zusammengefasst.

4. Trennung der Diastereomeren a und b der Komplexe 7–10

Die Trennung der Isomeren 8a und 8b mittels fraktionierter Kristallisation wurde bereits beschrieben [10]. Die Diastereomeren a und b der Komplexe 7, 9 und 10 lassen sich auf analoge Weise trennen bzw. anreichern. Die Lösung muss dabei auf $-70^\circ C$ abgekühlt werden. Während für Komplex 10 das schwerer lösliche a-Isomere bereits nach dem ersten Kristallisationsschritt in optisch reiner Form erhalten werden kann, lassen sich die schwerer löslichen a-Diastereomeren der Komplexe 7 und 9 erst nach drei Kristallisationen auf etwa 70 bzw. 95% anreichern. In den Mutterlaugen bleiben die leichter löslichen b-Isomeren angereichert zurück.

Die Trennung durch Flüssigkeitschromatographie erfolgte wie beschrieben [24,25]. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Pentan/Benzol 10/1. Im Verlauf der Chromatographie war keine Aufspaltung in zwei Zonen erkennbar. Die breiten Zonen wurden jeweils in drei Fraktionen aufgefangen. Die 1. und 3. Fraktion wurde dann nochmals unter denselben Bedingungen chromatographiert. Erneute Fraktionierung der Zonen lieferte die Diastereomeren a und b der Komplexe 7–10 in optisch reiner Form. Während bei den Komplexen 7, 9 und 10 die a-Diastereomeren schwerer löslich sind bzw. langsamer eluiert werden, ist dies bei Verbindung 8 genau umgekehrt.

Dank

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

Literatur

- 1 H. Brunner und H. Vogt, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H. Vogt, Dissertation, Universität Regensburg 1980.
- 3 J.J. Alexander, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 1729.
- 4 J.P. Bibler und A. Wojcicki, Inorg. Chem., 5 (1966) 889.
- 5 M.L.H. Green und C.R. Hurley, J. Organometal. Chem., 10 (1967) 188.
- 6 M. Green und D.J. Westlake, J. Chem. Soc. A, (1971) 367.
- 7 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, Inorg. Chem., 11 (1972) 211.
- 8 H. Brunner, H.-D. Schnidler, E. Schmidt und M. Vogel, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 515.
- 9 H. Brunner und E. Schmidt, Angew. Chem., 81 (1969) 570; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8 (1969) 616.
- 10 H. Brunner, M. Muschiol und W. Nowak, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 407.

- 11 C.R. Folkes und A.J. Rest, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 355.
- 12 S.R. Su und A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 231, 31 (1971) C34.
- 13 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 14 A.N. Nesmeyanov, Yu.A. Chapovksy und Yu.A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 345.
- 15 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und I.V. Polovnyanyuk, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 707.
- 16 C.K. Chou, D.L. Miles, R. Bau und T. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7271.
- 17 P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2457.
- 18 T.G. Attig und A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 397.
- 19 A. Davison und N. Martinez, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) C17.
- 20 H. Brunner und G. Wallner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1053.
- 21 R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1918.
- 22 W.D. Horrocks und R.C. Taylor, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 723.
- 23 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 24 H. Brunner und H. Vogt, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 181.
- 25 H. Brunner und H. Vogt, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1231.