

Asymmetrische Katalysen

XXXVII *. Komplexe mit freien Donorgruppen als Kokatalysatoren für enantioselektive Hydrosilylierungen

Henri Brunner* und Heinrich Fisch

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. April 1987)

Abstract

Starting from multidentate optically active ligands, transition metal complexes containing uncoordinated donor groups were prepared and characterized. Complexes with a centre of chirality at the metal atom form pairs of diastereomers, the components of which can be enriched by fractional crystallisation. The application of the new complexes as cocatalysts in the enantioselective Rh-catalyzed hydrosilylation of acetophenone leads to α -phenylethanol with an optical purity of up to 25.9% ee.

Zusammenfassung

Ausgehend von mehrzähligen, optisch aktiven Liganden wurden Übergangsmetallkomplexe dargestellt und charakterisiert, die nichtkoordinierte Donorgruppen enthalten. Die Komplexe mit Chiralitätszentrum am Metallatom bilden Diastereomerenpaare, deren Komponenten sich durch fraktionierte Kristallisation anreichern lassen. Der Einsatz der neuen Komplexe als Kokatalysatoren in der enantioselektiven, Rh-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon führt zu α -Phenylethanol mit bis zu 25.9% ee optischer Reinheit.

Einleitung

In der vorhergehenden Mitteilung ist die Darstellung mehrzähliger, optisch aktiver Liganden auf der Basis von (*S*)-(–)- α -(2-Pyridyl)ethylamin beschrieben [1]. Bei der Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit diesen Liganden werden

* XXXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

häufig nur zwei Donorgruppen zur Komplexbildung genutzt. Freie Donorgruppen in diesen Komplexen können damit ihrerseits wieder als Liganden fungieren. Sie kommen daher auch als Kokatalysatoren für die Rh-katalysierte, enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan in Betracht [2].

Die folgenden Komplexe gliedern sich in zwei Gruppen, Mo-, W- und Co-Komplexe, in denen das Metallatom ein zusätzliches Chiralitätszentrum darstellt, und Fe-, Co-, Ni- und Cu-Komplexe, in denen das Metallatom nicht chiral ist. Von letzteren sind aus einer ausgedehnten Studie [2] in der vorliegenden Arbeit nur die aufgeführt, die bei der Rh-katalysierten Hydrosilylierung zu optischen Induktionen (Tabelle 1) führten.

Mo- und W-Komplexe

In quadratisch-pyramidalen $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Komplexen mit unsymmetrischen Chelatliganden LL' ist das Mo-Atom ein Chiralitätszentrum [3–7]. Einsatz optisch aktiver Liganden LL' führt zur Bildung von Diastereomeren a und b, die sich häufig in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden und durch Chromatographie bzw. fraktionierte Kristallisation trennen lassen [4–7]. Ihre chiroptischen Eigenschaften und Konfigurationsstabilitäten sind gut untersucht [4–8]. Im folgenden wird das Verhalten der neuen Liganden 2–6 gegenüber $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) beschrieben (Schema 1).

Der mit NaH an der Pyrrol-NH-Gruppe deprotonierte Ligand 2 ergibt mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ den Neutralkomplex I in Form der Diastereomeren a und b, die wie alle nachstehend erwähnten Diastereomeren unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufweisen. Aus dem Integralverhältnis der CH_3 -Signale ergibt sich das Diastereomerenverhältnis $\text{Ia}/\text{Ib} = 55/45$. Da 2 von NaH während der Reaktion racemisiert wird [1], bestehen die Diastereomeren Ia und Ib, die sich chromatographisch trennen lassen, jeweils aus Enantiomerenpaaren. Alle übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe sind optisch aktiv. In allen Fällen ist die Zuordnung der mit a und b bezeichneten Diastereomeren zu den Metallkonfigurationen in Schema 1 willkürlich.

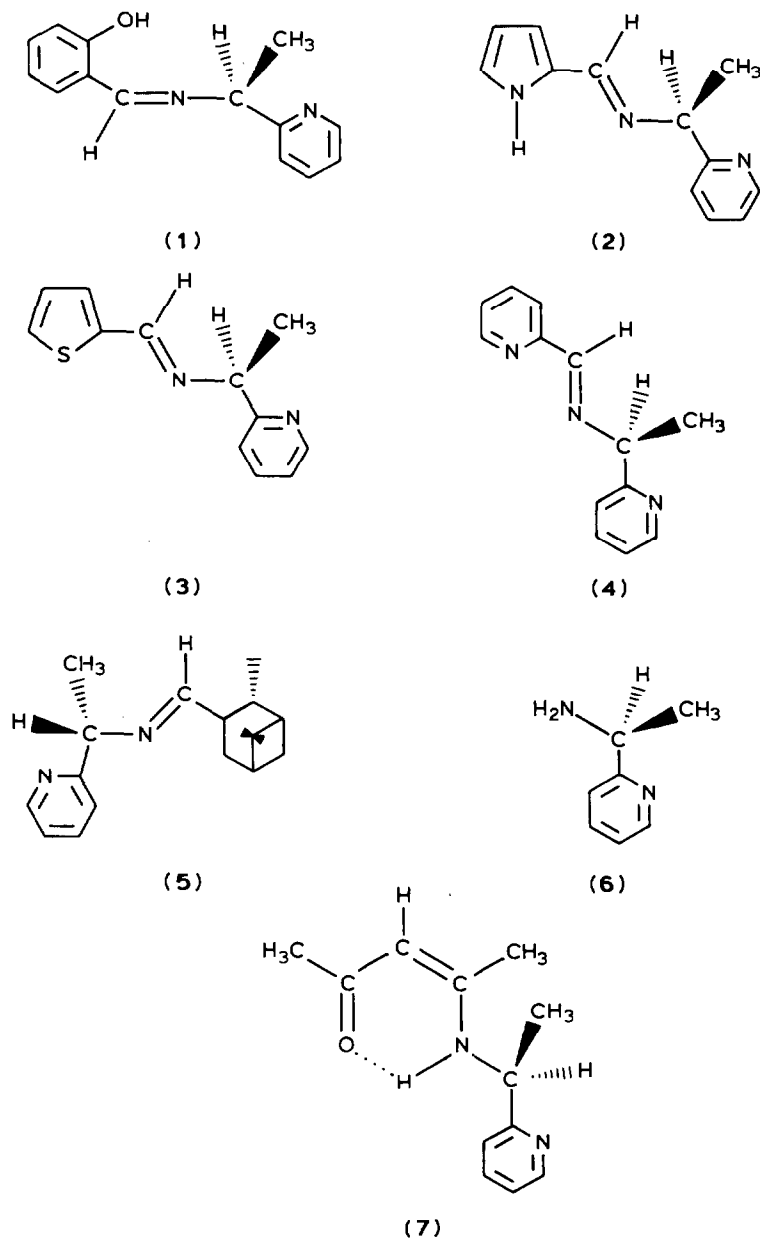
Wird $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit dem nicht deprotonierten Liganden 2 umgesetzt, so entsteht $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(1)]\text{Cl}$, das mit NH_4PF_6 in das aus den Diastereomeren IIa und IIb bestehende PF_6 -Salz überführt wird. Das Diastereomerenverhältnis, durch Integration der Cp-Signale bestimmt, beträgt $\text{IIa}/\text{IIb} = 88/12$. Durch Reaktion von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit 4 erhält man nach doppelter Umsetzung mit NH_4PF_6 das PF_6 -Salz III. Bedingt durch die beiden verschiedenen Pyridinringe und die Imingruppe in 4, sind bei Komplex III vier Diastereomere möglich, von denen sich jedoch laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur zwei im Verhältnis 40/60 bilden (CH_3 -Signale). Durch zweimalige fraktionierte Kristallisation aus Aceton/Ethanol/ CH_2Cl_2 6/4/1 bei -30°C kann das schwerer lösliche Diastereomere IIIb rein isoliert werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{CpW}(\text{CO})_2(4)]\text{Cl}$, der entsprechenden W-Verbindung mit Ligand 4, sieht man 4 Methyldoublets und 4 Cp-Singulets, je eines für die vier zu erwartenden Diastereomeren [2]. Das nach Umsetzung mit NH_4PF_6 zu isolierende Salz IV dagegen enthält im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch 2 Methyldoublets und 2 Cp-Singulets im Verhältnis $\text{IVa}/\text{IVb} = 18/82$.

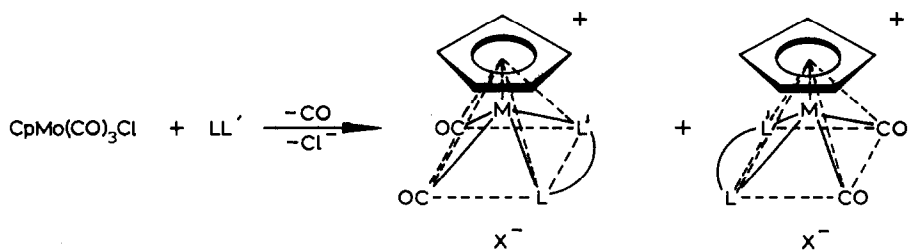
Ligand 5 ergibt bei der Umsetzung mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und NH_4PF_6 Komplex V. Das Diastereomerenverhältnis Va/Vb beträgt entsprechend den CH_3 -Signalen

34/66. Aus $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ und (*S*)-(-)- α -(2-Pyridyl)ethylamin (**6**) bildet sich nach Umsetzung mit NH_4PF_6 der Komplex VI im Diastereomerenverhältnis VIa/VIb = 25/75, ermittelt aus den CH_3 -Signalen. VI entsteht auch in den Reaktionen von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit **3** bzw. **5** vermutlich über Hydrolyse [2]. Durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 2/2/1 bei -35°C lässt sich das schwerer lösliche Diastereomere VIb rein isolieren.

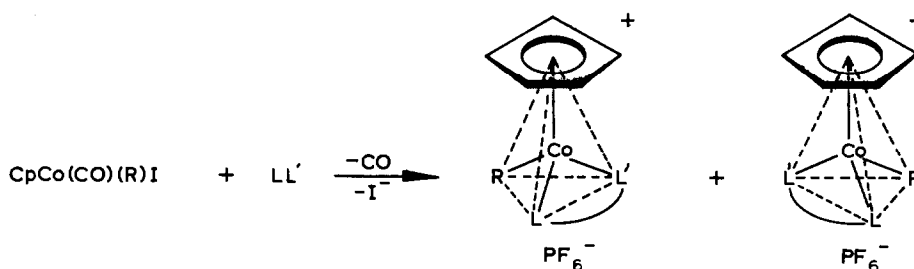
LL':



Schema 1



	I	II	III	IV	V	VI
M	Mo	Mo	Mo	W	Mo	Mo
LL'	2-H ⁺	2	4	4	5	6
X	-	PF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻	PF ₆ ⁻



	VII	VIII	IX	X	XI	XII
LL'	2	3	1	2	4	4
R	I	I	C ₃ F ₇	C ₃ F ₇	C ₃ F ₇	CF ₃

Schema 1 (Fortsetzung)

Die CD-Spektren der optisch reinen Mo-Komplexe IIIb und VIb sind in Fig. 1 dargestellt.

Fe-Komplexe

Bei der Umsetzung von $\text{CpFe(CO)}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit **1** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen [2] wird der Cp-Rest abgespalten. So erhält man aus $\text{CpFe(CO)}_2\text{I}$ und **1** eine gelborange mit $\text{CpFe(CO)}_2\text{I}/\mathbf{1}$ bezeichnete Verbindung, deren FAB-Massenspektrum zwei Peaks bei m/z 281 für das Kation $[\text{Fe}(\mathbf{1}-\text{H})]^+$ und bei 508 für das Kation $[(\mathbf{1}-\text{H})\text{Fe}(\mathbf{1})]^+$ aufweist [2]. Mit NH_4PF_6 in H_2O liefert der Komplex ein violettes Pulver ($\text{CpFe(CO)}_2\text{I}/\mathbf{1}/\text{NH}_4\text{PF}_6$) [2].

Co-Komplexe

Komplexe des Typs $[\text{CpCo}(\text{R})(\text{LL}')]\text{X}$ ($\text{R} = \text{I}, \text{C}_3\text{F}_7, \text{CF}_3$; $\text{X} = \text{I}, \text{PF}_6$ und $\text{LL}' =$ zweizähliger Chelatligand) enthalten ein asymmetrisches Kobaltatom [5,9,10]. In diesen Komplexen hat sich die Co-Konfiguration für $\text{R} = \text{I}$ als labil und für $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7, \text{CF}_3$ als stabil erwiesen [10]. In Übereinstimmung damit konnte bei den mit den optisch aktiven Liganden 2 und 3 dargestellten Komplexen VII–VIII mit $\text{R} = \text{I}$ das sich bei der Reaktion einstellende Diastereomerenverhältnis nicht verändert werden. Für die Komplexe IX und XI mit $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7, \text{CF}_3$ dagegen gelang die Anreicherung des schwerer löslichen Diastereomeren.

Durch Umsetzung von Ligand 2 mit $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ erhält man die schwarze Verbindung $[\text{CpCo}(\text{I})(2)]\text{I}$ [2], die mit NH_4PF_6 in das PF_6 -Salz VII umgewandelt wird (Schema 1). Das Diastereomerenverhältnis VIIa/VIIb, ermittelt aus dem Integralverhältnis der CH-Quartetts, beträgt 47/53.

Ligand 3 reagiert mit $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ zum schwarzen Komplex $[\text{CpCo}(\text{I})(3)]\text{I}$ dessen PF_6 -Derivat VIII im Massenspektrum den Peak des Kations $[\text{CpCo}(\text{I})(3)]^+$ ergibt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen zwei Sätze von Signalen, die von den beiden Diastereomeren mit Imin-Stickstoff- und Pyridin-Stickstoff-Koordination herrühren

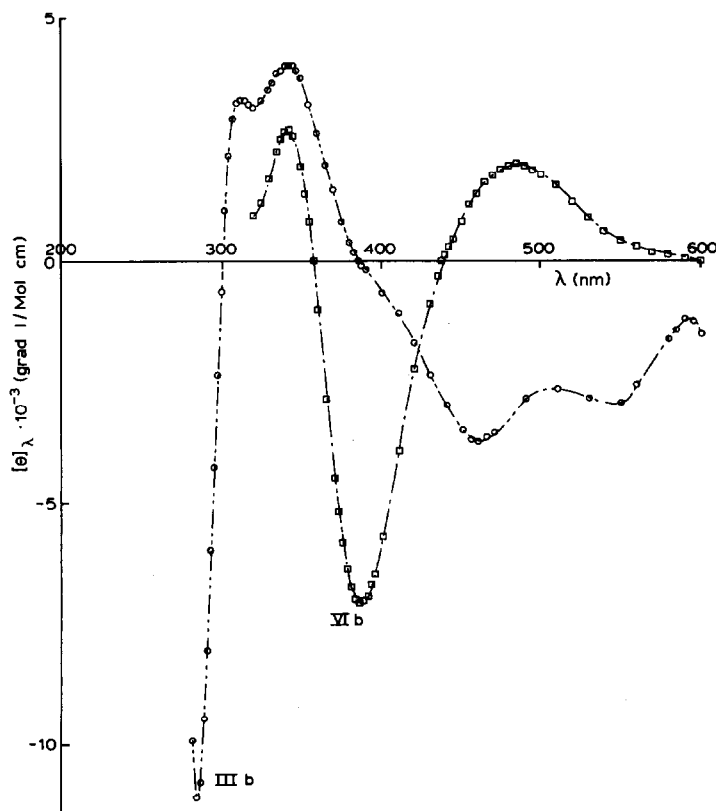


Fig. 1. CD-Spektren der Komplexe IIIb und VIb; IIIb (CH_2Cl_2 , c 0.02 g/100 ml); VIb (Aceton, c 0.063 g/100 ml).

dürften. Die Aufspaltung der Pyridin-6-H-Signale erlaubt die Ermittlung des Diastereomerenverhältnisses VIIIa/VIIIb = 70/30.

Bei der Reaktion von 1 mit $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{I}$ bildet sich der Komplex $[\text{CpCo}(\text{C}_3\text{F}_7)(1)]\text{I}$, der nach Überführung in das PF_6 -Salz die beiden Diastereomeren IXa und IXb im Verhältnis 1/1 enthält. Durch fraktionierte Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 2/3 bei -30°C wird das Diastereomere IXb auf 97% angereichert.

Setzt man $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{I}$ mit 2 und mit NH_4PF_6 um, so erhält man das PF_6 -Salz X. Aus dem Diastereomengemisch $\text{Xa}/\text{Xb} = 70/30$ kann durch fraktionierte Kristallisation aus THF/Ether 1/1 bei -30°C das schwerer lösliche Isomere Xa diastereomerenrein isoliert werden.

Aus $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{I}$ und 4 können sich, je nach Koordination von 4, zwei Paare diastereomerer Komplexe mit dem Kation $[\text{CpCo}(\text{C}_3\text{F}_7)(4)]^+$ bilden. Wird 4

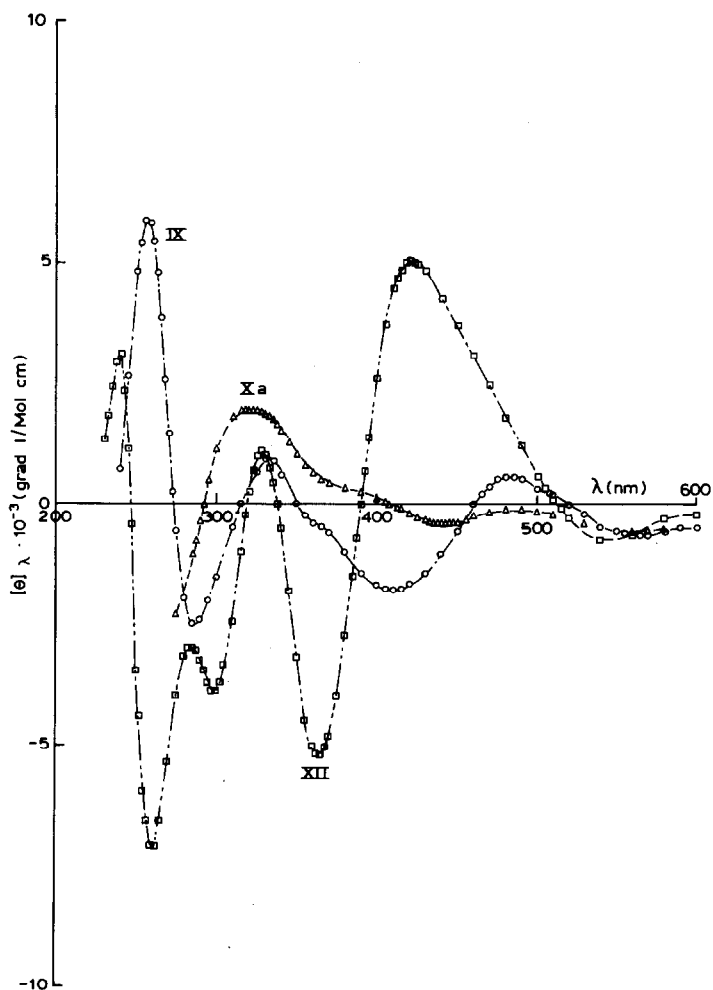


Fig. 2. CD-Spektren der Komplexe IX, Xa und XII; IXa/IXb = 3/97 (Methanol, c 0.032 g/100 ml); Xa (Methanol, c 0.026 g/100 ml); XIIa/XIIb = 91/9 (Methanol, c 0.021 g/100 ml).

mit $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{I}$ umgesetzt und das entstandene Produkt mit NH_4PF_6 behandelt, so erhält man jedoch nur ein Diastereomerenpaar ($\text{XIa}/\text{XIb} = 50/50$, Integralverhältnis der CH_3 -Dubletts).

In ähnlicher Weise führt die Reaktion von $\text{CpCo}(\text{CF}_3)(\text{CO})\text{I}$ mit **4** und NH_4PF_6 zu $[\text{CpCo}(\text{CF}_3)(\text{4})]\text{PF}_6$, das ebenfalls nur aus zwei Diastereomeren $\text{XIIa}/\text{XIIb} = 42/58$ besteht. Durch fraktionierte Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}/\text{Ether } 7/4/1$ bei -30°C lässt sich das schwerer lösliche Diastereomere XIIa auf 91/9 anreichern.

Die CD-Spektren der Co-Komplexe IXb , Xa und XIIa sind in Fig. 2 enthalten.

Tropft man **1** in eine Lösung von CoCl_2 in Methanol, so bildet sich eine grünblaue Reaktionsmischung, aus der mit Ether ein grüner Komplex gefällt wird. Seine tiefgrüne Lösung in Wasser ergibt mit NH_4PF_6 den mit $\text{CoCl}_2/1/\text{NH}_4\text{PF}_6$ bezeichneten grünen Niederschlag [2].

Die Umsetzung von CoCl_2 mit **4** liefert ein blaues Pulver, das sich nur in polaren Solventien löst. Nach Umsetzung mit NH_4PF_6 in Wasser erhält man die Verbindung $[\text{Co}(\text{4})_2](\text{PF}_6)_2$, deren Massenspektrum die Peaks 269 und 482 für die Ionen $[\text{Co}(\text{4})]^+$ und $[\text{Co}(\text{4})_2]^+$ enthält [2].

Ni-Komplexe

Der paramagnetische Neutralkomplex $\text{Ni}(\text{1-H})_2$ wird durch phasentransferkatalytische Umsetzung von NiBr_2 mit **1** hergestellt. Sein Massenspektrum zeigt einen Peak bei m/z 509 für das Kation $[\text{Ni}(\text{1})(\text{1-H})]^+$. In $\text{Ni}(\text{1-H})_2$ sollte der deprotonierte Ligand **1** über die O- und N-Atome des Salicylaldiminmolekülteils an das Ni gebunden sein [11]; die beiden Pyridin-N-Atome sollten nicht koordiniert sein. Bei der Reaktion von $\text{Ni}(\text{1-H})_2$ mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in CH_2Cl_2 bei Gegenwart von wässriger NH_4PF_6 -Lösung entsteht ein braungelber, $\text{Ni}(\text{1-H})_2$ als Ligand enthaltender Komplex $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{Ni}(\text{1-H})_2/\text{NH}_4\text{PF}_6$. Ähnlich wird NiBr_2 mit **2** umgesetzt. Nach Fällung mit NH_4PF_6 erhält man das paramagnetische $[\text{Ni}(\text{2})_2](\text{PF}_6)_2$. Bei der Reaktion von NiBr_2 in Methanol mit **3** und anschliessend mit NH_4PF_6 entsteht der grüne Niederschlag $\text{NiBr}_2/3/\text{NH}_4\text{PF}_6$ [2]. Setzt man NiBr_2 in THF mit **4** um, so bildet sich der paramagnetische Komplex $[\text{Ni}(\text{4})_2]\text{Br}_2$, dessen Massenspektrum das m/z -Fragment des Ions $[\text{Ni}(\text{4})]^+$ enthält [2]. Bei der doppelten Umsetzung mit NH_4PF_6 fällt $[\text{Ni}(\text{4})_2](\text{PF}_6)_2$ aus. Der Komplex $\text{Ni}(\text{7-H})_2$ wird aus NiBr_2 und **7** unter phasentransferkatalytischen Bedingungen gewonnen. Das Massenspektrum des gelben Komplexes weist einen Peak bei m/z 462 auf, der dem Ion $[\text{Ni}(\text{7-H})_2]^+$ entspricht.

Cu-Komplexe

Die Reaktion von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit **4** in Methanol ergibt ein Produkt, das in unpolaren organischen Solventien schwerlöslich, in Methanol und Wasser gut löslich ist. Sein Massenspektrum zeigt Peaks bei m/z 274 und 276, die dem Ion $[\text{Cu}(\text{4})]^+$ zuzuordnen sind [2]. Durch doppelte Umsetzung mit NH_4PF_6 wird das Produkt in das PF_6 -Salz $[\text{Cu}(\text{4})_2](\text{PF}_6)_2$ überführt.

Aus $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ und **7** erhält man den Komplex $\text{Cu}(\text{7-H})(\text{OAc})$. Er ist in Ether, Aceton und CHCl_3 gut löslich und kann durch Säulenchromatographie an SiO_2 gereinigt werden. Das Massenspektrum enthält Peaks bei m/z 266 und 268, die dem Ion $[\text{Cu}(\text{7-H})]^+$ entsprechen.

Hydrosilylierungen

Die Rh-katalysierte Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan führt nach Hydrolyse zu 1-Phenylethanol (Reaktionsschema siehe vorhergehende Mitteilung). Im folgenden wird darüber berichtet, welche optischen Induktionen in diesem Katalysesystem mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Komplexen als Kokatalysatoren zusammen mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in In-situ-Katalysatoren zu erreichen sind.

Die optisch aktiven Mo-, W- und Co-Komplexe II–IV, VII und IX–XII mit zusätzlichem Chiralitätszentrum am Metallatom ergaben racemisches Produkt, obwohl diastereomerenangereicherte Proben eingesetzt wurden. Nur mit dem Co-Komplex VIII erhält man eine Induktion von 0.1–0.3% ee [2].

Von den Komplexen ohne zusätzliches Chiralitätszentrum am Metallatom bewirkten die Eisenkomplexe $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}/1$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}/1/\text{NH}_4\text{PF}_6$ und die Kobaltkomplexe $\text{CoCl}_2/1/\text{NH}_4\text{PF}_6$, $[\text{Co}(4)_2](\text{PF}_6)_2$ optische Ausbeuten von maximal 3.6% ee (Tabelle 1, Nr. 1–4). Der über zwei freie Pyridingruppen verfügende Neutralkomplex $\text{Ni}(1-\text{H})_2$ dagegen erzielte als Kokatalysator mit 23.5–25.9% ee die höchsten optischen Induktionen der hier beschriebenen Systeme (5). Mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{Ni}(1-\text{H})_2/\text{NH}_4\text{PF}_6$ wurden bis zu 5.5% ee erreicht (6). Die kationischen Ni-Komplexe der Liganden 2–4 führten zu 0.1–0.8% ee (7–9). $\text{Ni}(7-\text{H})_2$ erbrachte bis zu 2.7% ee (10). Die Kupferkomplexe $\text{CuSO}_4/4$ und $\text{Cu}(7-\text{H})(\text{OAc})$ ergaben 0.6 bzw. 5.9% ee (Nr. 11, 12).

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe und die Durchführung der Katalysen erfolgte unter Stickstoffschutz. Für alle Synthesen wurden wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt.

Tabelle 1

Katalytische enantioselektive Hydrosilylierung von 2 ml Acetophenon und 3.4 ml Diphenylsilan mit In-situ-Katalysatoren $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{Kokatalysator}$ ohne Lösungsmittel, 0–20 °C; Rh/Acetophenon = 1/430 [12,13]

Nr.	Kokatalysator	Rh/ Ligand	Reaktions- zeit (h)	Anzahl Katal.	Chem. Ausbeute (%)	Opt. Ausbeute (% ee)
1	$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}/1$	1/5	48	3	60	2.6–3.6 (S)
2	$\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}/1/\text{NH}_4\text{PF}_6$	1/5	48	3	70	2.1–2.9 (S)
3	$\text{CoCl}_2/1/\text{NH}_4\text{PF}_6$	1/5	24	3	75	0.4–0.8 (S)
4	$[\text{Co}(4)_2](\text{PF}_6)_2$	1/5	24	3	65	1.1–1.5 (R)
5	$\text{Ni}(1-\text{H})_2$	1/2.5	14	4	75	23.5–25.9 (S)
6	$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{Ni}(1-\text{H})_2/\text{NH}_4\text{PF}_6$	–	24	4	70	4.5–5.5 (S)
7	$[\text{Ni}(2)_2](\text{PF}_6)_2$	1/5	24	3	70	0.4–0.6 (S)
8	$\text{NiBr}_2/3/\text{NH}_4\text{PF}_6$	1/5	24	3	75	0.1–0.3 (S)
9	$[\text{Ni}(4)_2](\text{PF}_6)_2$	1/5	24	3	80	0.4–0.8 (R)
10	$\text{Ni}(7-\text{H})_2$	1/5	24	4	50	1.9–2.7 (S)
11	$\text{CuSO}_4/4$	1/5	48	4	60	0.4–0.8 (S)
12	$\text{Cu}(7-\text{H})(\text{OAc})$	1/5	48	3	50	5.3–6.5 (R)

Darstellung von I

0.95 g (4.78 mmol) **2** in 100 ml Ether werden mit 3.0 g (12.6 mmol) NaH 2 h gerührt. Das Filtrat wird zu einer Lösung von 1.01 g (3.60 mmol) CpMo(CO)₃Cl in 100 ml Benzol getropft. Nach 5 h wird filtriert, auf 2 ml eingeeengt und an SiO₂ chromatographiert. Nach einer roten Bande eluiert man mit Benzol/Ether 100/1 eine rote Zone, die Komplex Ia enthält, und mit Ether eine intensiv rot gefärbte Zone, die Ib enthält. Nach dem Einengen liefert die Zugabe von Pentan ziegelrotes Ia (180–200 mg) und hellrotes Ib (200–220 mg). Aubeute 20%. Fp. 137–140 °C (Ia), 144–147 °C (Ib). IR (KBr): 1950, 1850 [$\nu(\text{CO})$], 1600 cm⁻¹ [$\nu(\text{C}=\text{N})$]. ¹H-NMR (Toluol-*d*₈, i-TMS): δ (250 MHz, a/b = 55/45) 8.39–8.30 (m, 1H), 7.99–6.53 (m, 7H), 5.04 (m, 1H), 4.76 (s, 5H, b), 4.74 (s, 5H, a), 1.53 (dd, 3H). Analyse von I: Gef.: C, 54.62; H, 4.28; N, 10.04; 415 (FD-MS, CH₂Cl₂). C₁₉H₁₈MoN₃O₂ ber.: C, 54.92; H, 4.13; N, 10.11%; Mol.-Gew., 415.12.

Darstellung der Komplexe II–VI

Zu 1.78 mmol CpMo(CO)₃Cl bzw. CpW(CO)₃Cl in 100 ml Ether werden unter Lichtausschluss 2.30 mmol der Liganden **2**, **4**, **5** und **6** gegeben. Nach 24–72 h wird der rote Niederschlag mit Ether gewaschen.

Das Rohprodukt wird in 20 ml Wasser mit einem 5fachen Überschuss an NH₄PF₆ versetzt. Der rote, flockige Niederschlag wird abfiltriert und 3mal mit je 5 ml Wasser gewaschen.

Komplex II. Ligand **2**, CpMo(CO)₃Cl. Ausbeute 18–28%. Fp. 204 °C. Optische Drehung: (*c* 0.14, Aceton) [α]²⁰ –440 °, [α]²⁰₅₇₈ –95 °, [α]²⁰₅₄₆ +220 °, [α]²⁰₄₃₆ –380 °. IR (KBr): 1980, 1910 [$\nu(\text{CO})$], 845 cm⁻¹ [$\nu(\text{PF}_6)$]. ¹H-NMR (CD₃NO₂, i-TMS): δ (250 MHz, a/b = 90/10) 10.05 (m, 1H), 7.99–6.53 (m, 8H), 5.88 (m, 1H), 5.94 (s, 5H, a), 5.82 (s, 5H, b), 1.68 (d, 3H, a), 1.56 (d, 3H, b). Analyse von II: Gef.: C, 40.21; H, 3.64; N, 6.65; 415 (FAB-MS, Glycerin, Kation von II). C₁₉H₁₉F₆MoN₃O₂P ber.: C, 39.40; H, 3.69; N, 6.90%; Mol.-Gew., 561.11.

Komplex III. Ligand **4**, CpMo(CO)₃Cl. Ausbeute 20–25%. Fp. 207–210 °C. Optische Drehung: (*c* 0.022, CH₂Cl₂) [α]²⁰₅₇₈ –1180 °, [α]²⁰₅₄₆ +2500 °, [α]²⁰₄₃₆ +2860 °. IR (KBr): 1975, 1920 [$\nu(\text{CO})$], 845 cm⁻¹ [$\nu(\text{PF}_6)$]. ¹H-NMR (CD₃NO₂, i-TMS): δ (250 MHz, a/b = 1/99) 9.21–7.36 (m, 9H), 5.89 (m, 1H), 5.94 (s, 5H, a), 5.82 (s, 5H, b), 1.68 (d, 3H, a), 1.56 (d, 3H, b). Analyse von III: Gef.: C, 40.64; H, 3.23; N, 7.64; 427 (FAB-MS, Glycerin, Kation von III). C₂₀H₁₈F₆MoN₃O₂P ber.: C, 39.42; H, 3.23; N, 7.48%; Mol.-Gew., 573.13.

Komplex IV. Ligand **4**, CpW(CO)₃Cl. Ausbeute 40%. Fp. 175–180 °C. Optische Drehung: (*c* 0.11, Methanol) [α]²⁰₅₈₉ –580 °, [α]²⁰₅₇₈ –40 °, [α]²⁰₅₄₆ +980 °, [α]²⁰₄₃₆ +1170 °. IR (KBr): 1965, 1905 [$\nu(\text{CO})$], 845 cm⁻¹ [$\nu(\text{PF}_6)$]. ¹H-NMR (CD₃OD, i-TMS): δ (250 MHz, a/b = 18/82) 9.39–7.32 (m, 9H), 6.03 (q, 1H), 6.01 (s, 5H, b), 5.77 (s, 5H, a), 1.97 (d, 3H, a), 1.88 (d, 3H, b). Analyse von IV: Gef.: C, 34.35; H, 2.82; N, 6.15; 517 (FD-MS, Methanol, Kation von IV). C₂₀H₁₈F₆N₃O₂PW ber.: C, 36.31; H, 2.75; N, 6.35%; 661.14.

Komplex V. Ligand **5**, CpMo(CO)₃Cl. Ausbeute 17–25%. Fp. 195–199 °C. Optische Drehung: (*c* 0.55, Methanol) [α]²⁰₅₈₉ +690 °, [α]²⁰₅₇₈ +480 °, [α]²⁰₅₄₆ –125 °, [α]²⁰₄₃₆ +780 °. IR (KBr): 1970, 1925 [$\nu(\text{CO})$], 850 cm⁻¹ [$\nu(\text{PF}_6)$]. ¹H-NMR (CD₃CN, i-TMS): δ (250 MHz, a/b = 32/68) 8.86–7.50 (m, 4H), 5.88 (s, 6H), 5.46 (q, 1H), 4.62 (q, 1H), 2.91–1.80 (m, 7H), 1.71 (d, 3H, a), 1.68 (d, 3H, b), 1.34–1.03 (m, 9H). Analyse von V: Gef.: C, 45.89; H, 4.94; N, 4.11; 486 (FAB-MS, Glycerin, Kation von V). C₂₅H₃₁F₆MoN₂O₂P ber.: C, 47.45; H, 4.94; N, 4.42%; Mol.-Gew., 632.24.

Komplex VI. Ligand **6**, $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}$. Ausbeute 75%. Fp. 175–177°C. Optische Drehung: (*c* 0.20, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} + 85^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 85^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 300^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 1700^\circ$. IR (KBr): 3300, 3290 $[\nu(\text{NH}_2)]$, 1980, 1910 $[\nu(\text{CO})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , *i*-TMS): δ (250 MHz; *a/b* = 25/75) 8.79–8.74 (2 m, 1H), 8.74–7.33 (m, 3H), 5.82 (s, 5H, b), 5.83 (s, 5H, a), 4.54 (q, 1H), 1.69 (d, 3H, a), 1.51 (d, 3H, b). Analyse von VI: Gef.: C, 34.70; H, 3.11; N, 5.69. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{MoN}_2\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 34.70; H, 3.10; N, 5.78%; Mol.-Gew.: 484.12.

Darstellung der Komplexe VII und VIII

Zu 380 mg (0.94 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ in 100 ml Benzol werden 0.95 mmol der Liganden **2** und **3** zugegeben. Nach 30 min Rühren wird der Niederschlag mit Benzol gewaschen. Nach Lösen in 40 ml Methanol und 60 ml Wasser wird mit der 5fachen Menge an NH_4PF_6 in 10 ml Wasser versetzt. Es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab, der nach 2 h 4mal mit je 5 ml Wasser und mit 40 ml Ether gewaschen wird. Die Komplexe VII und VIII sind in Methanol und Aceton mässig, in CF_3COOH und CH_3CN gut löslich.

Komplex VII. Ligand **2**. Ausbeute 50%. Fp. 165°C (Zers.). Optische Drehung: (0.244, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} 0^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 15^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 20^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 35^\circ$. IR (KBr): 1610 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , *i*-TMS): δ (250 MHz, *a/b* = 45/55) 11.30–11.00 (2m, 1H), 9.60–9.50 (2d, 1H), 9.75 (s, 1H, b), 8.73 (s, 1H, a), 8.00–6.50 (m, 6H), 5.87 (s, 5H, a), 5.80 (s, 5H, b), 5.36 (q, 1H, a), 5.13 (q, 1H, b), 2.00–1.79 (d, 3H). Analyse von VII: Gef.: C, 36.08; H, 3.27; N, 7.18. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{CoF}_6\text{IN}_3\text{P}$ ber.: C, 35.30; H, 3.15; N, 7.27%; Mol.-Gew., 595.06.

Komplex VIII. Ligand **3**. Ausbeute 70%. Fp. 175°C (Zers.). Optische Drehung: (*c* 0.41, Acetonitril) $[\alpha]_{589}^{20} - 290^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 420^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 280^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 470^\circ$. IR (KBr): 1620 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 845 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , *i*-TMS): δ (250 MHz, *a/b* = 70/30) 9.50 (d, 1H, a), 9.49 (d, 1H, b), 9.74 (s, 1H, b), 8.90 (s, 1H, a), 8.18–7.35 (m, 6H), 5.86 (s, 5H, a), 5.84 (s, 5H, b), 5.45 (q, 1H, b), 5.15 (q, 1H, a). Analyse von VIII: Gef.: C, 33.56; H, 2.82; N, 4.59. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{CoF}_6\text{IN}_2\text{PS}$ ber.: C, 35.30; H, 2.80; N, 4.57%; Mol.-Gew., 612.18.

Darstellung der Komplexe IX–XII

Zu 500 mg (1.12 mmol) $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{I}$ in 50 ml Ether werden 1.33 mmol der Liganden **1**, **2** und **4** gegeben. Man kocht 30–60 min am Rückfluss. Die rotorange gefärbten Niederschläge werden abfiltriert und mit Ether gewaschen. Die Komplexe werden in 20 ml Methanol mit einem 5fachen Überschuss an NH_4PF_6 versetzt. Nach Zugabe von 40 ml Wasser werden die Niederschläge 3mal mit 5 ml Wasser und mit 50 ml Ether gewaschen. Die roten Komplexe lösen sich in Methanol und Aceton.

Diese Vorschrift gilt auch für die Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{CF}_3)(\text{CO})\text{I}$ mit **4** zu XII.

Komplex IX. Ligand **1**. Ausbeute 15%. Fp. 160°C. Optische Drehung: (*c* 0.50, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} - 74^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} 0^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 300^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 440^\circ$. IR (KBr): 1610 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 845 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , *i*-TMS) δ (250 MHz, *a/b* = 3/97) 8.95 (d, 1H, b), 8.93 (d, 1H, a), 9.41 (s, 1H, b), 9.24 (s, 1H, a), 8.17–7.00 (m, 7H), 5.83 (s, 5H, a), 5.73–5.52 (q, 1H), 5.47 (s, 5H, b), 1.97 (d, 3H, b), 1.63 (d, 3H, a). Analyse von IX: Gef.: C, 39.71; H, 3.00; N, 4.16. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoF}_{13}\text{N}_2\text{OP}$ ber.: C, 39.81; H, 2.90; N, 4.22%; Mol.-Gew., 664.17.

Komplex X. Ligand **2**. Ausbeute 70%. Fp. 190–192°C. Optische Drehung: (*c*

0.40, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} - 1600^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 1050^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 2200^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 500^\circ$. IR (KBr): 1610 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , i-TMS) δ (250 MHz, a/b = 70/30) 9.00–6.51 (m, 8H), 5.83 (s, 5H, a), 5.68 (s, 5H, b), 5.35 (q, 1H), 1.96 (d, 3H, a), 1.63 (d, 3H, b). Analyse von X: C, 37.96; H, 3.04; N, 6.50. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CoF}_{13}\text{N}_3\text{P}$ ber.: C, 37.67; H, 2.85; N, 6.59%; Mol.-Gew., 637.16.

Komplex XI. Ligand 4. Ausbeute 70%. Fp. 195–197°C. IR (KBr): 1610 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , i-TMS) δ (250 MHz, a/b = 54/46) 9.28–9.16 (2s, 1H), 8.68–8.54 (2d, 1H), 9.25–7.30 (m, 7H), 5.85–5.57 (2q, 1H), 5.87–5.55 (2s, 5H), 2.03–1.78 (2d, 3H). Analyse von XI: Gef.: C, 39.38; H, 3.02; N, 7.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CoF}_{13}\text{N}_3\text{P}$ ber.: C, 39.93; H, 2.88; N, 6.66%; Mol.-Gew., 649.15.

Komplex XII. Ligand 4. $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{CF}_3)\text{I}$. Ausbeute 75%. Fp. 170°C. Optische Drehung: (c 0.02, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} - 350^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 100^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 1500^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 850^\circ$. IR (KBr): 1615 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 845 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , i-TMS) δ (250 MHz, a/b = 91/9) 9.25–7.33 (m, 9H), 5.69 (q, 1H), 5.70 (s, 5H, a), 5.52 (s, 5H, b), 2.00 (d, 3H, a), 1.80 (d, 3H, b). Analyse von XII: Gef.: C, 43.06; H, 3.56; N, 7.77; 404 (FAB-MS, Glycerin, Kation von XII). $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CoF}_9\text{N}_3\text{P}$ ber.: C, 42.94; H, 3.42; N, 7.91%; Mol.-Gew., 549.14.

Darstellung von $[\text{Co}(\mathbf{4})_2](\text{PF}_6)_2$

Zu 130 mg (1.00 mmol) CoCl_2 in 50 ml Methanol gibt man 440 mg (2.10 mmol) **4**. Nach 2 h Rühren wird die dunkelgrüne Reaktionsmischung eingengt und mit derselben Menge Ether versetzt. Bei -30°C scheidet sich ein dunkelblauer Niederschlag ab, der in 30 ml Wasser gelöst und mit dem 10fachen Überschuss an NH_4PF_6 versetzt wird. Der dunkelblaue Niederschlag wird 3mal mit 5 ml Wasser und mit 40 ml Ether gewaschen. Ausbeute 80–90%. Fp. 185–190°C. Optische Drehung: (c 0.20, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} + 150^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 200^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 300^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 500^\circ$. IR (KBr): 1620 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 845 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. Analyse von $[\text{Co}(\mathbf{4})_2](\text{PF}_6)_2$: Gef.: C, 39.45; H, 3.46; N, 10.46; 269 $[\text{Co}(\mathbf{4})^+]$, 481 (FAB-MS, Glycerin, $[\text{Co}(\mathbf{4})_2]^+$). $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_6\text{P}_2$ ber.: C, 39.09; H, 3.40; N, 10.89%; Mol.-Gew., 771.24.

Darstellung von $\text{Ni}(\mathbf{1} - \text{H})_2$

200 mg (0.91 mmol) NiBr_2 , 20 mg NBu_4HSO_4 und 455 mg (2.01 mmol) **1** in 20 ml CH_2Cl_2 werden mit einer Lösung von 200 mg NaOH in 5 ml Wasser überschichtet und 5 h gerührt. Die dunkelrote organische Phase wird mit 3mal 10 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit Ether aufgenommen und mit derselben Menge Petrolether versetzt. Bei -30°C scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag ab, der mit Benzol gewaschen wird. Orangegefärbtes, in CH_2Cl_2 und Ether gut lösliches Pulver. Ausbeute 50%. Fp. 140–143°C. Optische Drehung: (c 0.55, Aceton/Methanol 1/1) $[\alpha]_{589}^{20} + 247^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 289^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 456^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 1840^\circ$. IR (KBr): 1610 cm^{-1} $[\nu(\text{C}=\text{N})]$. Analyse von $\text{Ni}(\mathbf{1} - \text{H})_2$: Gef.: C, 65.10; H, 5.45; N, 10.83; 509 (FAB-MS, Glycerin, $[\text{Ni}(\mathbf{1})(\mathbf{1} - \text{H})]^+$). $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NiO}_2$ ber.: C, 65.76; H, 5.52; N, 10.96%; Mol.-Gew., 508.95.

Darstellung von $[\text{Ni}(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$

258 mg (1.18 mmol) NiBr_2 , 0.47 g (2.36 mmol) **2**, 20 mg NBu_4HSO_4 und 200 mg NaOH werden wie für $\text{Ni}(\mathbf{1} - \text{H})_2$ beschrieben umgesetzt. Beim Einengen der

organischen Phase auf 2–3 ml scheidet sich ein blassgrüner Niederschlag ab, der in 5 ml Methanol gelöst und mit 200 mg NH_4PF_6 versetzt wird. Der farblose Niederschlag wird mit eisgekühltem Methanol und mit Ether gewaschen. Ausbeute 30%. Fp. 190–195 °C. Optische Drehung: (c 1.90, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} + 64^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 72^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 90^\circ$. IR (Film): 1615 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. Analyse von $[\text{Ni}(\mathbf{2})_2](\text{PF}_6)_2$: Gef.: 42.90; H, 3.38; N, 12.80. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{NiP}_2$ ber.: C, 42.23; H, 3.54; N, 12.47%; Mol.-Gew. 747.02.

Darstellung von $[\text{Ni}(\mathbf{4})_2](\text{PF}_6)_2$

200 mg (0.90 mmol) NiBr_2 und 405 mg (1.92 mmol) **4** in 15 ml THF ergeben einen farblosen Niederschlag. Seine Methanollösung wird mit 300 mg NH_4PF_6 versetzt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der mit kaltem Methanol und mit 20 ml Ether gewaschen wird. Ausbeute 60%. Fp. 205–209 °C. Optische Drehung: (c 0.95, Methanol) $[\alpha]_{589}^{20} + 31^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 33^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 54^\circ$. IR (KBr): 1610–1625 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. Analyse von $[\text{Ni}(\mathbf{4})_2](\text{PF}_6)_2$: Gef.: C, 40.19; H, 3.51; N, 10.86. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{NiP}_2$ ber.: C, 40.47; H, 3.40; N, 10.90%; Mol.-Gew., 771.04.

Darstellung von $\text{Ni}(\mathbf{7} - \text{H})_2$

150 mg (0.69 mmol) NiBr_2 , 280 mg (1.39 mmol) **7** und 40 mg NBu_4HSO_4 in 30 ml CH_2Cl_2 werden mit 100 mg NaOH in 10 ml Wasser überschichtet und 24 h gerührt. Die gelbe organische Phase wird 3mal mit 10 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen wird das Produkt mit Ether ausgefällt. 200 mg eines gelben Pulvers. Ausbeute 60%. Fp. 125–130 °C. Optische Drehung: (c 1.00, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} - 10^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} 0^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 93^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 262^\circ$. IR (KBr): 1610 cm^{-1} $[\nu(\text{C}=\text{N})]$. Analyse von $\text{Ni}(\mathbf{7} - \text{H})_2$: Gef.: C, 60.99; H, 6.73; N, 11.78; 464 (EI-MS; Molekülpeak von $\text{Ni}(\mathbf{7} - \text{H})_2$). $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NiO}_2$ ber.: C, 61.67; H, 6.60; N, 11.99%; Mol.-Gew., 464.94.

Darstellung von $[\text{Cu}(\mathbf{4})_2](\text{PF}_6)_2$

Zu 300 mg (1.20 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden 0.51 g (2.56 mmol) **4** in 50 ml Methanol getropft. Die Lösung wird 2 h am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung wird auf die Hälfte eingengt und mit dem doppelten Volumen Aceton versetzt. Der Niederschlag wird mit kaltem Aceton gewaschen. 190 mg des graublauen Pulvers $\text{CuSO}_4/\mathbf{4}$.

Zur Lösung von 185 mg (0.30 mmol) $\text{CuSO}_4/\mathbf{4}$ in Methanol gibt man die 10 fache Menge NH_4PF_6 . Der blaugraue Niederschlag wird dreimal mit 5 ml kaltem Wasser und mit 20 ml Ether gewaschen. 120–190 mg des blaugrauen Pulvers $[\text{Cu}(\mathbf{4})_2](\text{PF}_6)_2$. Ausbeute 50–80%. Fp. 200–205 °C. Optische Drehung: (c 0.85, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} - 218^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} - 235^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 490^\circ$. IR (KBr): 1615 $[\nu(\text{C}=\text{N})]$, 850 cm^{-1} $[\nu(\text{PF}_6)]$. Analyse von $[\text{Cu}(\mathbf{4})_2](\text{PF}_6)_2$: Gef.: C, 40.45; H, 3.36; N, 10.80. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CuF}_{12}\text{N}_6\text{P}_2$ ber.: C, 40.22; H, 3.38; N, 10.83%; Mol.-Gew., 775.80.

Darstellung von $\text{Cu}(\mathbf{7} - \text{H})(\text{OAc})$

100 mg (0.50 mmol Cu) $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ und 250 mg (1.22 mmol) **7** werden in 30 ml Methanol 24 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der blaue Rückstand mit Aceton aufgenommen. Bei der Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Ether/Aceton 1/1) entwickelt sich eine graublau Bande, deren Eluat eingengt und mit Petrolether versetzt wird. Der hellblaue Niederschlag wird mit Pentan

gewaschen. 90 mg des hellblauen Pulvers $\text{Cu}(7-H)(\text{OAc})$. Ausbeute 55%. Fp. 127–129°C. Optische Drehung: (c 1.24, Aceton) $[\alpha]_{589}^{20} + 476^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} + 490^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 467^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 645^\circ$, $[\alpha]_{365}^{20} - 1860^\circ$. Analyse von $\text{Cu}(7-H)(\text{OAc})$: Gef.: C, 51.39; H, 5.60; N, 8.55; 266, 268 {FAB-MS, Glycerin, $[\text{Cu}(7-H)]^+$ }, 325, 327 {FD-MS, Aceton, $[\text{Cu}(7-H)(\text{OAc})]^+$ }. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CuN}_2\text{O}_3$ ber.: C, 51.42; H, 5.55; N, 8.57%; Mol. Gew., 325.69.

Dank

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

Literatur

- 1 XXXVI. Mitteilung: H. Brunner und H. Fisch, *J. Organomet. Chem.*, vorhergehende Mitteilung, 335 (1987) 1.
- 2 H. Fisch, Dissertation, Universität Regensburg, 1987.
- 3 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600.
- 4 H. Brunner, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 250.
- 5 H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 151.
- 6 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 897.
- 7 Die letzte unserer zahlreichen Originalarbeiten über optisch aktive $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{LL}')]\text{X}$ -Komplexe: I. Bernal, W. Ries, H. Brunner und D.K. Rastogi, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 353.
- 8 G. Cerveau, E. Colomer, R.J.P. Corriu und A. Vioux, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 327.
- 9 Die letzte unserer Arbeiten über $[\text{CpCo}(\text{R})(\text{LL}')]\text{X}$ -Komplexe: I. Bernal, G.M. Reiner, H. Brunner und G. Riepl, *Inorg. Chim. Acta*, 103 (1985) 179.
- 10 H. Brunner, G. Riepl, R. Benn und A. Ruffińska, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 93.
- 11 J.M. Fernandez G.; M.J. Rosales-Hoz, M.F. Rubio-Arroyo, R. Saicedo, R.A. Toscano und A. Vela, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 349.
- 12 H. Brunner, B. Reiter und G. Riepl, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1330.
- 13 H. Brunner und G. Riepl, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 377; *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 769.