

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XVII*. OPTISCH AKTIVE OKTAEDRISCHE CARBONYL-KOMPLEXE VON CHROM, MOLYBDÄN UND WOLFRAM

HENRI BRUNNER und WOLFGANG ANTON HERRMANN

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Dezember 1972)

SUMMARY

Substitution of 3 CO groups in *cis* position to each other in $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) by 3 ligands different from each other gives the chiral molecules *cis*- $(\text{CO})_3\text{ML}_1\text{L}_2\text{L}_3$. If instead of L_1L_2 the Schiff base of pyridine-2-carbaldehyde with $(-)\text{-}\alpha$ -phenylethylamine and instead of L_3 triphenylphosphine is used, diastereoisomers are obtained which differ in the configuration at the metal atom. The diastereoisomeric pairs VIa–VIb, VIIa–VIIb and VIIIa–VIIIb can be separated into their $(+)$ - and $(-)$ -rotating components by fractional crystallisation.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Substitution von 3 *cis*-ständigen CO-Gruppen in $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) durch 3 voneinander verschiedene Liganden ergibt die chiralen Moleküle *cis*- $(\text{CO})_3\text{ML}_1\text{L}_2\text{L}_3$. Verwendet man anstelle von L_1L_2 die Schiff-Base von Pyridin-2-carbaldehyd mit $(-)\text{-}\alpha$ -Phenyläthylamin und anstelle von L_3 Triphenylphosphin, so erhält man Diastereomere, die sich in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden. Die Diastereomerenpaare VIa–VIb, VIIa–VIIb und VIIIa–VIIIb lassen sich durch fraktionierte Kristallisation in ihre $(+)$ - und $(-)$ -drehenden Komponenten trennen.

EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit² berichteten wir über die Darstellung von oktaedrischen Komplexen des Typs *cis*- $(\text{L})_3\text{ML}_1\text{L}_1\text{L}_3$ (I), wobei das Zentralmetall M Chrom, Molybdän oder Wolfram sein kann und L eine Carbonylgruppe, L_1L_2 eine zweizählige koordinierte Schiff'sche Base des Pyridin-2-carbaldehyds sowie L_3 Triphenylphosphin bedeuten. Mit Pyridin-2-carbaldehyd-(isopropylimin) als Chelatligand L_1L_2 konnte anhand der magnetischen Nichtäquivalenz der diastereotopen

* XVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Liganden⁵ eingesetzt worden war. Die bisher untersuchten diastereomeren Komplexe mit Pyridin-2-carbaldehyd-[S- α -phenyläthylimin] als Ligand zeigen gute Kristallisationseigenschaften sowie deutliche Löslichkeitsunterschiede und lassen sich deshalb durch fraktionierte Kristallisation leicht voneinander trennen.

DARSTELLUNG DER KOMPLEXE

Die Darstellung der optisch aktiven, oktaedrischen Komplexe (VI)–(VIII) sowie ihrer Vorstufen (III)–(V) erfolgte wie die der Verbindungen mit den Schiffischen Basen von Pyridin-2-carbaldehyd mit Methylamin, Isopropylamin, Cyclohexylamin und Anilin² nach den Gleichungen (1) und (2).

In ihren Eigenschaften stimmen die neuen Komplexe weitgehend mit den analogen Verbindungen der optisch inaktiven Schiffischen Basen überein (Tabelle 1–4). Ihre Analysen- und Molgewichtswerte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Massenspektren von (III)–(V) (Tabelle 4) zeigen den Molekülpeak, die stufenweise Abspaltung von vier Carbonyl-Gruppen und das Fragmentierungsschema der komplexgebundenen Schiffischen Base. Die Verbindungen (VI)–(VIII) zersetzen sich beim Versuch, die Massenspektren aufzunehmen.

TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN DER PYRIDIN-2-CARBALDEHYD-[S- α -PHENYLÄTHYLIMIN]-KOMPLEXE (III)–(VIII)

Verbindung	Ausb. (%) (bzgl. $M(CO)_6$)	Schmp. (°C) (unkorrigiert)	Eigenfarbe
(III)	92	121	Rostfarben ^a
(IV)	94	99–100	Rotbraun ^a
(V)	89	127	Olivgrün ^a
(VI)	61	163 (Zers.)	Anthrazit ^b
(VII)	92	177–179 (Zers.)	Permanganatfarben ^b
(VIII)	58	182–184 (Zers.)	Blauviolett ^b

^a Aus Äthanol-Methylenchlorid. ^b Aus Aceton-Äther.

TABELLE 2

 $\nu(C=O)$ - UND $\nu(C=N)$ -SCHWINGUNGEN (in cm^{-1}) DER PYRIDIN-2-CARBALDEHYD-[S- α -PHENYLÄTHYLIMIN]-KOMPLEXE (III)–(VIII) in KBr

Verbindung	$\nu(C=O)$ Frequenzen				$\nu(C=N)$ Frequenzen
(III)	1996 s	1896 vs	1872 vs	1835 vs, sh	1608 w
(IV)	2009 s	1895 vs	1870 vs	1816 vs	1611 w
(V)	2004 vs	1888 vs	1863 vs	1812 vs	1610 m-w
(VI)	1909 vs	1813 s	1781 vs		1602 w
(VII)	1908 vs	1806 s	1778 vs		1598 w
(VIII)	1906 vs	1808 s	1781 vs		1600 w

TABELLE 3

ABSORPTIONSMAXIMA ($\nu(\text{cm}^{-1})$) UND MOLARE EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN ϵ (l/Mol·cm) DER KOMPLEXE (III)-(VIII) IN ACETON

Verbindung	ν_1	ϵ_1	ν_2	ϵ_2
(III)	19615	4950	26210	2450
(IV)	20410	4010	26180	2380
(V)	20120	5615	26115	2520
(VI)	16020	6110		
(VII)	17450	6445		
(VIII)	16810	5990		

TABELLE 4

MASSENSPEKTREN DER PYRIDIN-2-CARBALDEHYD-[*S*- α -PHENYLÄTHYLIMIN]-KOMPLEXE (III)-(V)^{a,b}

Verbindung	<i>m/e</i> -Werte rel. Int. (%)	$[M]^+$	$[M]^+ - CO$	$[M]^+ - 2CO$	$[M]^+ - 3CO$	$[M]^+ - 4CO$ (= $[M^*]^+$)	$[M^*]^+ - R^c$	$[M^* - NC_3H_4]^+$	M^+
(III)	374	346	318	290	262	157	130	52	
	10	<1	<1	15	42	100	37	56	
(IV)	420		364	336	308	203	176	98	
	<1		<1	5	8	10	<1	100	
(V)	508	480	452	424	396	291	264	186	
	20	4	4	20	100	15	20	15	

^a Gerät Atlas CH4; Ionenquelle TO4; nominale Elektronenenergie $P=50$ eV. ^b $[M]^+$ = Molekül-Ion; $M^+ = Cr^+$, Mo^+ bzw. W^+ . ^c $R = -CH(CH_3)(C_6H_5)$.

TABELLE 5

ANALYTISCHE DATEN DER PYRIDIN-2-CARBALDEHYD-[S- α -PHENYLÄTHYLIMIN]-KOMPLEXE (III)–(VIII)

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew. ^a	Analysenwerte				
			C	H	N	M ^b	
(III)	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ Cr	Gef. 375 Ber. 374.0	Gef.	57.76	4.12	7.49	13.70
			Ber.	57.76	3.77	7.48	13.89
(IV)	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ Mo	Gef. 433 Ber. 418.3	Gef.	51.95	3.34	6.72	
			Ber.	51.69	3.37	6.70	
(V)	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ W	Gef. 522 Ber. 506.2	Gef.	43.37	3.04	5.44	36.22
			Ber.	43.41	2.79	5.53	36.32
(VI)	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₃ PCr	Ber. 608.6	Gef.	69.00	5.08	4.52	
			Ber.	69.07	4.80	4.60	
(VII)	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₃ PMo	Ber. 652.5	Gef.	64.32	4.43	4.29	
			Ber.	64.43	4.45	4.29	
(VIII)	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₃ PW	Ber. 740.5	Gef.	56.75	3.98	3.79	
			Ber.	56.77	3.95	3.78	

^a Knauer-Dampfdruckosmometer; in CHCl₃. ^b Als Cr₂O₃ bzw. WO₃.

TABELLE 6

SPEZIFISCHE DREHWERTE [α]_{D²⁵} DER TRICARBONYL-TRIPHENYLPHOSPHIN-[PYRIDIN-2-CARBALDEHYD-(–)- α -PHENYLÄTHYLIMIN]-METALL-KOMPLEXE (VI)–(VIII)^a

Verbindung	a	b
(VI)	–185°	+105°
(VII)	–210°	+138°
(VIII)	–193°	+126°

^a Gemessen in ca. 10^{–3} M Aceton-Lösungen.

DIASTEREOMERENTRENNUNG

Die Auftrennung der Diastereomeregemische VIa–VIb, VIIa–VIIb und VIIIa–VIIIb in ihre links- bzw. rechtsdrehenden Komponenten gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrahydrofuran–Äther. Die Trennoperationen müssen unter Ausschluss von Tageslicht durchgeführt werden, da sich die Verbindungen im gelösten Zustand am Licht schnell zersetzen. Lösungs-IR-Spektren sowie CD-Spektren konnten deshalb nicht aufgenommen werden. Die Löslichkeitsunterschiede der Isomeren sind geringer als bei den früher beschriebenen Komplexen^{3–5}, so dass zahlreiche Kristallisationsschritte nötig sind, um Konstanz der Drehwerte zu erreichen. Die spezifischen Drehwerte der Verbindungen VIa–VIIIa und VIb–VIIIb sind in Tabelle 6 zusammengestellt. In Lösung fallen die Drehwerte der Komplexe ab. Während der Messungen ändern sich auch die Lichtdurchlässigkeit sowie die Farbe der Lösungen. Dabei tritt offensichtlich Zersetzung ein, denn auch die Analyseergebnisse der nach den Messungen zurückgewonnenen Komplexe entsprechen nicht mehr der Zusammensetzung der eingesetzten Verbindungen.

In den optisch aktiven Verbindungen VIa–VIb, VIIa–VIIb und VIIIa–VIIIb der allgemeinen Formel $(L)_3ML_1L_2L_3$ Ia, Ib entsprechen die 3 *cis*-ständigen Liganden $L=CO$ dem Cyclopentadienylrest im Verbindungstyp $C_5H_5ML_1L_2L_3$, (IIa), (IIb) von dem bisher Beispiele aus der Mn, Fe-, Co- und Mo-Chemie bekannt sind^{5–7}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und unter Verwendung von stickstoffgesättigten, absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Elektronenspektren wurden in Aceton-Uvasolen der Fa. E. Merck, Darmstadt, mit einem Cary-14-Recording-Spectrophotometer aufgenommen, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer, Modell 325. Die Drehwerte wurden mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter, Modell 141 M, gemessen.

Die Komplexe (III)–(VIII) wurden nach den in Ref. 2 gegebenen Vorschriften analysenrein dargestellt. Die Triphenylphosphin-Komplexe (VI)–(VIII) müssen in Lösung unter Ausschluss von Licht und Luftsauerstoff gehandhabt werden.

Trennung der diastereomeren Komplexe VIa–VIb, VIIa–VIIb bzw. VIIIa–VIIIb

Man bereitet bei Raumtemperatur eine gesättigte Lösung des Diastereomeregemisches VIa–VIb, VIIa–VIIb bzw. VIIIa–VIIIb in Tetrahydrofuran und kühlt anschliessend langsam auf ca. -10° ab. Dann wird die Lösung vorsichtig mit dem halben Volumen Äther überschichtet und bei -35° der Kristallisation überlassen. Nach einigen Tagen haben sich am Gefässboden metallisch glänzende, intensiv gefärbte Kristalle abgeschieden. Diese Arbeitsgänge wiederholt man mit den erhaltenen Kristallen bei den Diastereomeregemischen VIa–VIb zwölfmal und VIIa–VIIb neunmal, während sich beim Diastereomeregemisch VIIIa–VIIIb der Drehwert der Komponente VIIIa erst nach 15maligem Umkristallisieren nicht mehr verändert. Die mit 2–5% Ausbeute gewonnenen Kristallfraktionen VIa, VIIa bzw. VIIIa zeigen bei 436 nm negative Drehwerte.

Zur Darstellung der leichter löslichen, positiv drehenden Fraktionen VIb, VIIb und VIIIb verwendet man die Mutterlaugen der 1. Kristallisation. Man führt die einzelnen Kristallisationsschritte wie oben beschrieben durch, nur geht man von der jeweils anfallenden Lösung aus, die vor der nächsten Kristallisation etwas eingengt wird. Die Zahl der bis zur Konstanz der Drehwerte erforderlichen Trennungsschritte liegt für alle Komplexe zwischen 15 und 20 und hängt von der Menge der schwerlöslichen Fraktion ab, die bei den einzelnen Kristallisationen aus der Lösung entfernt wird. Die Ausbeuten an VIb, VIIb bzw. VIIIb, die man durch Eindampfen der Lösung der letzten Kristallisation erhält, betragen 4–7%.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H. Brunner und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 632.

- 2 H. Brunner und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 770.
- 3 H. Brunner und W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 442; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 418.
- 4 H. Brunner und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600.
- 5 H. Brunner und W. Rambold, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 6 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 249.
- 7 H. Brunner und M. Lappus, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 955;
H. Brunner und M. Lappus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 923.