

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE  
 XX\*. OPTISCH AKTIVE CYCLOPENTADIENYL-PERFLUOROPROPYL-  
 KOBALT-KOMPLEXE MIT ZWEIZÄHNIGEN SCHIFF-BASEN

HENRI BRUNNER und WOLFGANG RAMBOLD

*Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Mai 1973)

Summary

In the reaction of  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)I$  with the Schiff base  $NN'$ , derived from *S*-(-)- $\alpha$ -phenylethylamine and pyridine carbaldehyde-2, the salt  $[C_5H_5Co(C_3F_7)NN']^+ I^-$  (Ia,b) is formed, which can be transformed to  $[C_5H_5Co(C_3F_7)NN']^+ PF_6^-$  (IIa,b). The sodium salt  $Na^+ [NN']^-$  of the Schiff base, derived from *S*-(-)- $\alpha$ -phenylethylamine and pyrrol carbaldehyde-2, in the reaction with  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)I$  yields the neutral complex  $C_5H_5Co(C_3F_7)NN''$  (IIIa,b). The diastereoisomeric pairs IIa,b and IIIa,b are separated by fractional crystallisation and chromatography respectively into the optically pure components which differ in their  $^1H$  NMR spectra. The IR, UV, CD, mass spectra and optical rotations of the new compounds IIa, IIb, IIIa and IIIb are compared.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)I$  mit der Schiff-Base  $NN'$ , die sich von *S*-(-)- $\alpha$ -Phenyläthylamin und Pyridin-carbaldehyd-2 ableitet, entsteht das Salz  $[C_5H_5Co(C_3F_7)NN']^+ I^-$  (Ia,b), das sich in  $[C_5H_5Co(C_3F_7)NN']^+ PF_6^-$  (IIa,b) überführen lässt. Das Natrium-Salz  $Na^+ [NN']^-$  der Schiff-Base von *S*-(-)- $\alpha$ -Phenyläthylamin mit Pyrrol-carbaldehyd-2 ergibt in der Reaktion mit  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)I$  den Neutralkomplex  $C_5H_5Co(C_3F_7)NN''$  (IIIa,b). Die Diastereomerenpaare IIa,b und IIIa,b werden durch fraktionierte Kristallisation bzw. durch Chromatographie in die optisch reinen Komponenten getrennt, die sich in ihren  $^1H$ -NMR-Spektren unterscheiden. Die IR-, UV-, CD-, Massenspektren und optischen Drehungen der neuen Verbindungen IIa, IIb, IIIa und IIIb werden verglichen.

\* XIX. Mitteil. siehe Ref. 1.

## Einleitung

$C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$  [2] reagiert mit zweizähligen Liganden LL, wie  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl bzw. *o*-Phenanthrolin, unter Bildung der Salze  $[C_5H_5Co(C_3F_7)LL]^+ J^-$  [3]. Dabei werden Carbonyl- und Jodligand aus der inneren Koordinationssphäre des Kobalts verdrängt. Bei der Umsetzung von  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$  mit unsymmetrischen Chelatliganden sind chirale Verbindungen zu erwarten, die bei Verwendung neutraler Liganden LL' als Salze  $[C_5H_5Co(C_3F_7)LL']^+ J^-$  und bei Verwendung anionischer Liganden  $[LL']^-$  als Neutralkomplexe  $C_5H_5Co(C_3F_7)LL'$  anfallen sollten. Optisch aktive Chelatliganden sollten mit  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$  trennbare Diastereomeregemische ergeben.

Als optisch aktive Chelatliganden hatten sich bei der Racematspaltung quadratisch pyramidaler Komplexe Schiff-Basen mit *S*(-)- $\alpha$ -Phenyläthylamin als Aminkomponente bewährt [1,4-6]. Neutrale zweizählige Schiff-Basen diesesamins leiten sich von Pyridin-carbaldehyd-2 ab [4], anionische vom Pyrrol-carbaldehyd-2-Anion [1]. In der vorliegenden Arbeit wird die Umsetzung beider Typen von Chelatliganden mit dem Enantiomeregemisch  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$  [7-9] und die Trennung der entstehenden Diastereomerepaare beschrieben.

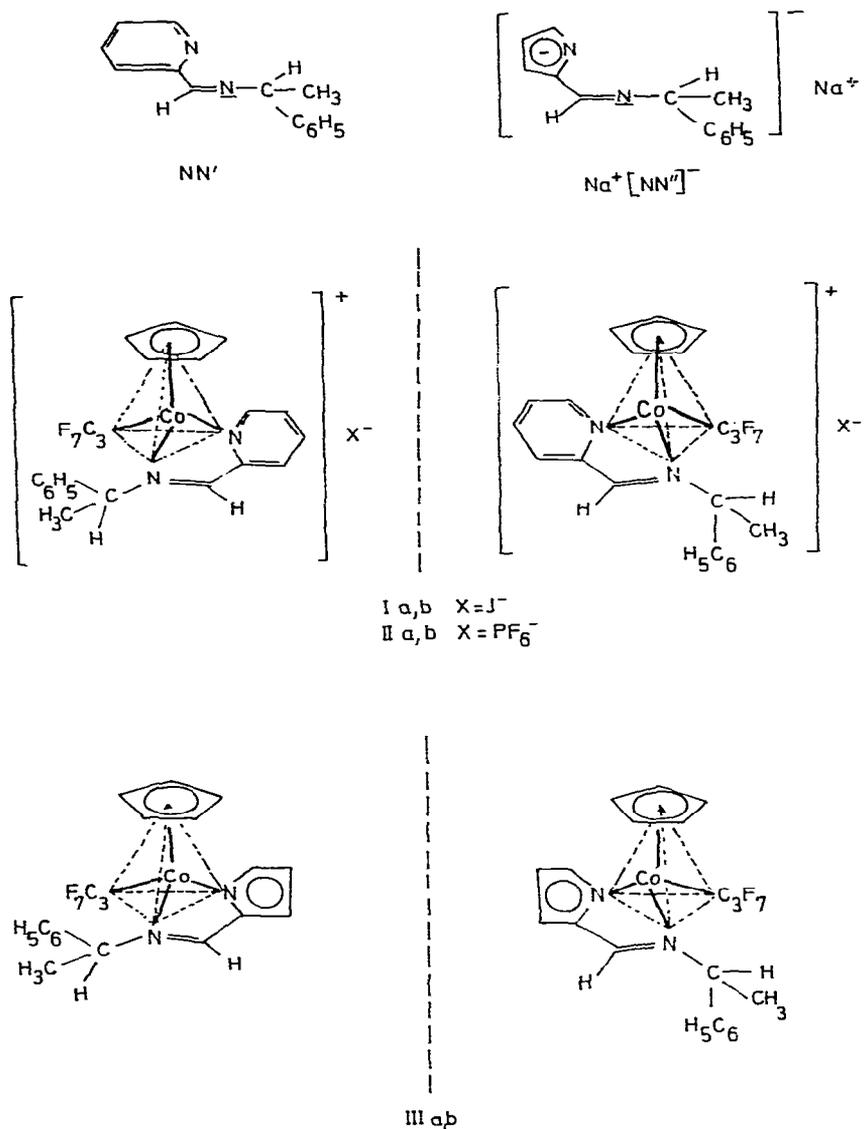
## Darstellung der Komplexe und Diastereomereentrennung

Bei der Reaktion von  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$  mit den Schiff-Basen NN' und  $Na^+ [NN']^-$  in Benzol bei Raumtemperatur bilden sich unter CO-Entwicklung die rotbraunen bzw. orangefarbenen Komplexe Ia,b bzw. IIIa,b in ungefähr 95%iger Ausbeute. Die Reinigung der salzartigen Verbindung Ia,b erfolgt durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan, während die neutrale Verbindung IIIa,b durch Chromatographie an Silicagel analysenrein erhalten wird. Das  $J^-$ -Salz Ia,b kann durch Lösen in Methanol und Versetzen mit einer wässrigen  $NH_4PF_6$ -Lösung in das  $PF_6^-$ -Salz IIa,b überführt werden. Die Ausbeuten, Eigenschaften und analytischen Daten der Komplexe Ia,b; IIa,b und IIIa,b sind in Tab. 1 zusammengestellt.

In den  $^1H$ -NMR-Spektren der drei neu dargestellten Diastereomerepaare Ia,b; IIa,b und IIIa,b ergeben die beiden Diastereomere a und b jeweils unterschiedliche Signale. Die Diastereomereentrennung lässt sich daher leicht  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgen. Vorversuche zeigten, dass sich die Komponenten IIa und IIb des  $PF_6^-$ -Salzes durch fraktionierte Kristallisation leichter voneinander trennen liessen als die entsprechenden Komponenten Ia und Ib des  $J^-$ -Salzes. Daher wurde für die Diastereomereentrennung der ionischen Verbindungen das  $PF_6^-$ -Salz IIa,b ausgewählt.

Nach 4-maliger fraktionierter Kristallisation besteht die schwerer lösliche Fraktion aus dem optisch reinen Diastereomere IIb, während die leichter lösliche Fraktion das Diastereomere IIa zu 70% angereichert enthält. Eine weitere Erhöhung der optischen Reinheit von IIa lässt sich durch Dünnschichtchromatographie erreichen. Dabei sind die Unterschiede in den  $R_f$ -Werten der Diastereomere IIa und IIb in Essigester oder Methanol als Laufmittel besonders gross.

Das Diastereomeregemisch der Neutralkomplexe IIIa und IIIb kann durch Chromatographie an Silicagel mit Benzol getrennt werden. Im Vorlauf



der breiten rotorangen Zone reichert sich das Diastereomere IIIb an, am Ende der Zone das Diastereomere IIIa. Vorlauf und Nachlauf werden getrennt aufgefangen. Die zweimalige Wiederholung dieser Trennoperation ergibt die optisch reinen Verbindungen.

Tab. 1 enthält die Ausbeuten, Eigenschaften und analytischen Daten, Tabelle 2 die Drehwerte der getrennten Diastereomeren IIa, IIb, IIIa und IIIb. Die 4 Komplexe erweisen sich als konfigurationsstabil. Bei Ausschluss von Luft sind die Drehwerte auch bei höheren Temperaturen längere Zeit konstant. Die absoluten Konfigurationen der optisch aktiven Verbindungen sind noch nicht bekannt.

TABELLE I  
 AUSBEUTEN, EIGENSCHAFTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE I, II UND III

Verbindung	Ausbeute(%)	Farbe	Fp.(°C)	A	C	H	N	Co
				Analysenergebnisse gef. (ber.)				
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7\text{NN}')^+\text{J}^-]$	94	rotbraun	206		42.15 (41.93)	3.29 (3.04)	4.23 (4.44)	9.21 (9.35)
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7\text{NN}')^+\text{PF}_6^-]$	84	rotorange	179		40.91 (40.76)	3.04 (2.95)	4.56 (4.32)	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7\text{NN}'')$	96	rotorange	76		51.55 (51.44)	3.86 (3.70)	5.74 (5.72)	
$(+)-[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7\text{NN}')^+\text{PF}_6^-]$	33	rotorange	183		40.68 (40.76)	3.06 (2.95)	4.15 (4.32)	8.64 (9.09)
$(-)-[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7\text{NN}')^+\text{PF}_6^-]$	32	rotorange	205		40.55 (40.76)	3.09 (2.95)	4.14 (4.32)	8.33 (9.09)
$(+)-\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7\text{NN}'')$	18	rotbraun	98		51.46 (51.44)	3.58 (3.70)	5.51 (5.72)	
$(-)-\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7\text{NN}'')$	25	rotorange	148		51.96 (51.44)	3.70 (3.70)	5.47 (5.72)	

TABELLE 2

SPEZIFISCHE DREHWERTE  $[\alpha]_{\lambda}^{25}$  DER VERBINDUNGEN IIa, IIb, IIIa UND IIIb BEI VERSCHIEDENEN WELLENLÄNGEN

Verbindung		365[nm]	436[nm]	546[nm]	579[nm]
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}']^+\text{PF}_6^-$	(IIa) <sup>a,b</sup>	-245°	-753°	+1017°	+150°
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}']^+\text{PF}_6^-$	(IIb) <sup>a,c</sup>	+823°	+287°	-1224°	-344°
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}''$	(IIIa) <sup>a,c</sup>	—	-2277°	+1251°	+1476°
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}''$	(IIIb) <sup>a,c</sup>	—	+2339°	-1585°	-1845°

<sup>a</sup> Etwa 0.5 mg/ml in Methylenchlorid; Polarimeter 141 M der Firma Perkin-Elmer. <sup>b</sup> Verunreinigt durch etwa 30% IIb. <sup>c</sup> Optisch rein.

## Spektren

Die chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten der verschiedenen Signale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Ia,b; IIa; IIb; IIIa und IIIb sind zusammen mit den Kopplungskonstanten und Zuordnungen in Tabelle 3 angegeben.

Wie in Fig. 1 für das Diastereomerenpaar Ia,b gezeigt ist, unterscheiden sich auch in den Diastereomerenpaaren IIa,b und IIIa,b die (+)- und (-)-drehenden Komponenten a und b in der Lage ihrer Cyclopentadienyl-, Methyl- und Azomethin-Protonensignale beträchtlich. Da die CH-Signale der Aminkomponente in allen Fällen unter den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signalen liegen, eignen sich vor allem die Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen für quantitative Betrachtungen. Das Verhältnis ihrer Integrale ermöglicht die Überwachung der einzelnen Schritte bei der Diastereomerentrennung und die Bestimmung der optischen Reinheit sowie des Ausmasses an asymmetrischer Induktion bei der Bildung der Diastereomeren. So reichert sich z.B. das schwerer lösliche Isomere Ib bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)(CO)J mit NN' gegenüber dem leichter löslichen Isomeren Ia an. Bei der Reaktion in Pentan bei Raumtemperatur entstehen die Verbindun-

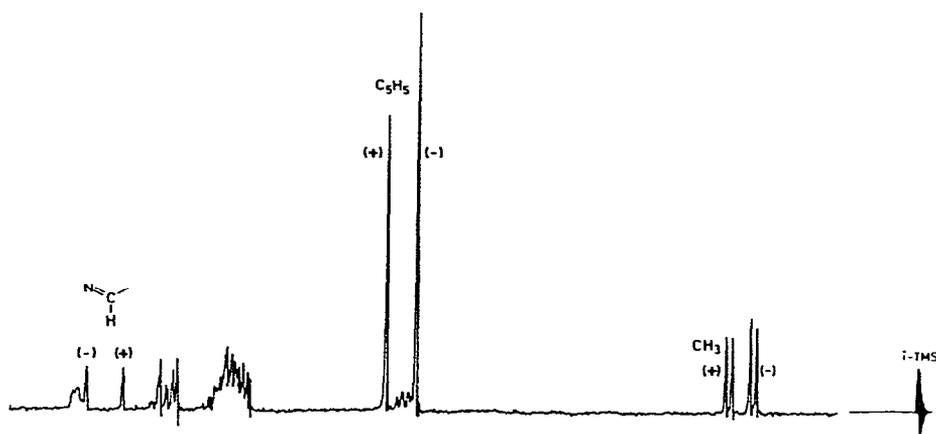


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Diastereomerenpaars Ia,b in gesättigter CD<sub>3</sub>OD-Lösung.

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-NMR-SIGNALE DER VERBINDUNGEN Ia,b; IIa; IIb; IIIa UND IIIb

Komplex		$\tau$ -Werte <sup>a,b</sup> (rel.Int.)	Kopplungs- konst. [Hz]	Zuordnung
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}']^+\text{J}^-$	Ia,b <sup>c</sup>	28.18(3)	7	CH <sub>3</sub>
		27.90(3)	7	CH <sub>3</sub>
		14.45(5)	<i>d</i>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
		14.09(5)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
		m2.43(14)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>4</sup> ,H <sup>5</sup> ,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		m1.74(2)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>3</sup>
		1.27(1)		HC=N
		1.086(1)		HC=N
		m0.72(2)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>6</sup>
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}']^+\text{PF}_6^-$	IIa <sup>c</sup>	27.92(3)	7	CH <sub>3</sub>
		44.37(1)	7	CH
		14.16(5)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
		m2.43(7)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>4</sup> ,H <sup>5</sup> ,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		m1.74(1)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>3</sup>
		1.25(1)		HC=N
		m0.75(1)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>6</sup>
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}']^+\text{PF}_6^-$	IIb <sup>c</sup>	28.18(3)	7	CH <sub>3</sub>
		14.49(5)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
		44.37(1)		CH
		m2.43(7)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>4</sup> ,H <sup>5</sup> ,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		m1.78(1)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>3</sup>
		1.085(1)		HC=N
		m0.78(1)	<i>e</i>	Pyridin-H <sup>6</sup>
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}''$	IIIa <sup>c</sup>	28.14(3)	7	CH <sub>3</sub>
		44.96(1)	7	CH
		14.80(5)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
		m3.82(1)	<i>e</i>	Pyrrrol-H <sup>4</sup>
		m3.37(1)	<i>e</i>	Pyrrrol-H <sup>3</sup>
		m2.85(1)	<i>e</i>	Pyrrrol-H <sup>5</sup>
		m2.59(6)	<i>e</i>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , HC=N
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}''$	IIIb <sup>c</sup>	28.36(3)	7	CH <sub>3</sub>
		15.06(5)		C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
		44.96(1)	7	CH
		m3.82(1)	<i>e</i>	Pyrrrol-H <sup>4</sup>
		m3.20(1)	<i>e</i>	Pyrrrol-H <sup>3</sup>
		m2.85(1)	<i>e</i>	Pyrrrol-H <sup>5</sup>
		m2.59(5)	<i>e</i>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		1.2.17(1)		HC=N

<sup>a</sup> Gegen *i*-TMS als Standard; Gerät T-60. <sup>b</sup> Multiplizitäten: Hochgestellte Ziffern vor den  $\tau$ -Werten; m = Multipl. <sup>c</sup> Gesättigte Lösung in CD<sub>3</sub>OD. <sup>d</sup> Unter diesem Signal liegen die CH-Protonensignale. <sup>e</sup> Signalgruppe.

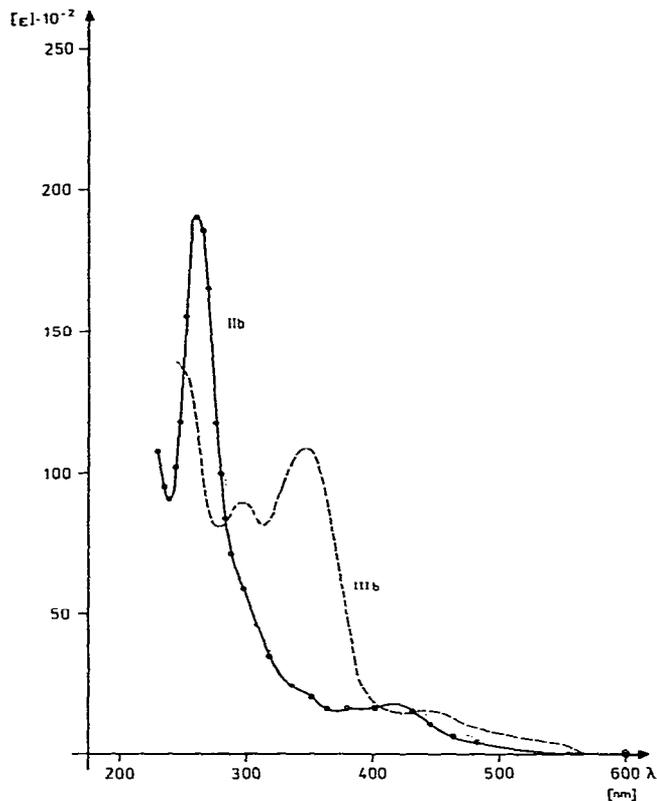


Fig. 2. UV-Spektren der Komplexe IIb und IIIb in etwa  $10^{-3}$  M Benzollösung.

gen Ia und Ib im Verhältnis 45/55, in Methylenchlorid dagegen im Verhältnis von 40/60, unabhängig davon, ob die Reaktion bei  $+40^{\circ}\text{C}$  oder bei  $-70^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurde. Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der optischen Reinheit von IIa, IIb, IIIa und IIIb bzw. des Verhältnisses Ia/Ib mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Methode liegt dabei unter 5%.

Die UV-Spektren von IIb und IIIb sowie die CD-Spektren von IIa, IIb, IIIa und IIIb sind in den Figuren 2–4 wiedergegeben. Wie bei den Cyclopentadienyl-molybdän-dicarbonyl-Derivaten ist auch bei den Cyclopentadienyl-kobalt-n-perfluoropropyl-Verbindungen der Übergang von den kationischen Komplexen mit der Schiff-Base des Pyridin-carbaldehyds-2 zu den neutralen Komplexen mit der Schiff-Base des Pyrrol-carbaldehyd-2-Anions von einer Blauverschiebung begleitet [1].

In den KBr-Spektren der Komplexe IIa,b und IIIa,b treten die  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen bei  $1625$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie sind damit gegenüber den entsprechenden  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenzen von  $1643$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$  der Schiff-Basen  $\text{NN}'$  und  $\text{Na}^+[\text{NN}'']^-$  langwellig verschoben [5,10,11].

Die  $m/e$ -Werte und relativen Intensitäten der wichtigsten Ionen im Massenspektrum des Neutralkomplexes IIIa,b sind in Tab. 4 aufgeführt. Dabei er-

scheint die Abspaltung von Pyrrol aus der komplexgebundenen Schiff-Base besonders interessant. Die entstehende Metall-Isonitril-Gruppierung fragmentiert anschliessend wie kürzlich für die Verbindungen  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CNR)J$  beschrieben [9].

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden mit wasserfreien Lösungsmitteln unter Stickstoffschutz durchgeführt.

#### 1. Darstellung von Ia,b

1 g (2.3 mmol)  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$  [2] und 0.55 ml (710 mg; 3.3 mmol) der Schiff-Base NN' aus Pyridin-carbaldehyd-2 und S-(—)- $\alpha$ -Phenyläthylamin [10] werden in 30 ml Pentan 7 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt Farbumschlag von schwarzgrün nach rotorange ein. Anschliessend wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und 4mal aus Methylenchlorid/Pentan umgefällt.

#### 2. Darstellung von IIa,b

Die Lösung von 1 g (1.5 mmol) Ia,b in 50 ml Methanol wird mit der Lösung von 250 mg  $NH_4PF_6$  in 7 ml Wasser versetzt. Nach kurzem Erwärmen werden 100 ml dest. Wasser zugegeben. Dabei bildet sich ein rotoranger Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser Jodid-frei gewaschen wird. Dann wird der Filtrerrückstand in Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit  $MgSO_4$  getrocknet. Nach der Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen und der feinkristalline Niederschlag am Hochvakuum getrocknet.

#### 3. Trennung der Diastereomeren IIa, b

2 g (3.1 mmol) der Verbindung IIa,b werden in 7 ml  $CH_2Cl_2$  und 2 ml Äther bei Raumtemperatur gelöst und über Nacht bei  $-20^\circ C$  zur Kristallisation gebracht. Die gebildeten Kristalle, die das Diastereomere IIb in angereicherter Form enthalten, werden wiederum in einem Lösungsmittelgemisch von 7 ml  $CH_2Cl_2$  und 2 ml Äther aufgelöst und bei  $-20^\circ C$  kristallisiert. Führt man diese Operation insgesamt viermal durch, so erhält man das laut  $^1H$ -NMR-Untersuchung reine Diastereomere IIb. (UV-Spektrum:  $\lambda_{max}$  262 nm;  $\epsilon_{max}$  14640 ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )).

Die Mutterlauge der ersten Kristallisation wird mit weiteren 2 ml Äther versetzt und bei  $-20^\circ C$  fraktioniert kristallisiert. Zur entstehenden Mutterlauge werden wiederum 2 ml Äther zugegeben. Bei der Kristallisation scheidet sich aus dieser Lösung das Diastereomere IIa aus, das laut  $^1H$ -NMR-Spektrum noch 30% IIb enthält. Da die  $^1H$ -NMR-Untersuchungen der bei dieser Kristallisation erhaltenen Lösung ein Diastereomerenverhältnis IIa/IIb von ebenfalls 70/30 ergeben, führt eine weitere fraktionierte Kristallisation zu keiner stärkeren Anreicherung von IIa. (UV-Spektrum:  $\lambda_{max}$  262 nm;  $\epsilon_{max}$  19730 ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )).

#### 4. Darstellung von IIIa,b

2 g (4.5 mmol)  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$ , gelöst in 50 ml Äther, werden mit der Lösung von 1 g (4.5 mmol)  $Na^+ [NN']^-$  [1] in 20 ml Äther versetzt. Unter

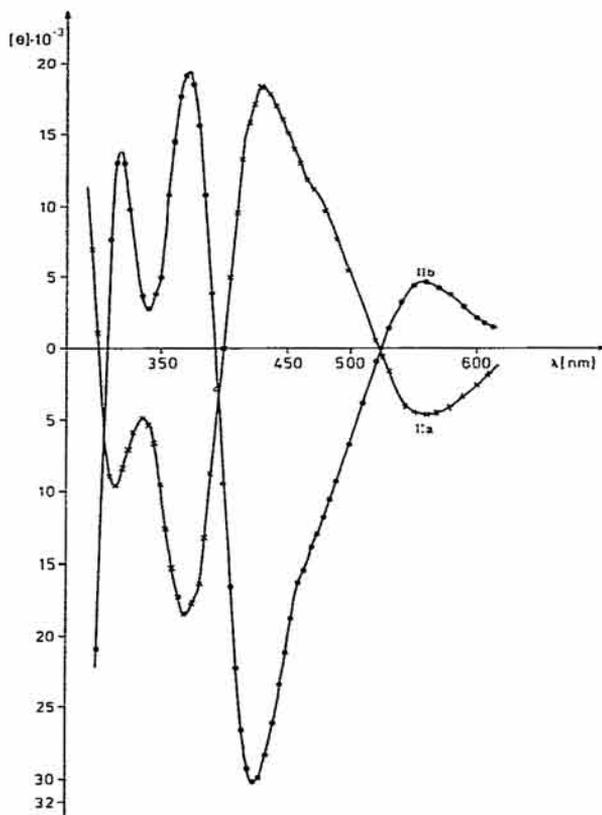


Fig. 3. CD-Spektren der Komplexe IIIa und IIIb in etwa  $10^{-4}$  M Methylenchlorid-Lösung.

heftiger CO-Entwicklung bildet sich eine rote Lösung sowie ein gelblich-weißer Niederschlag von NaJ. Nach 2 Stunden Reaktionszeit wird unter Zuhilfenahme von Filterflocken filtriert und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in Benzol gelöst, filtriert und eingeeengt. Die so erhaltene konzentrierte Lösung wird an einer mit Silicagel gefüllten Säule ( $L$  1.50 m;  $\phi$  2.8 cm) chromatographiert. Bei der Elution mit Benzol/Pentan (1/1) bzw. Benzol wandern zwei Zonen.

Die erste grüngelbe Zone enthält nicht umgesetztes Ausgangsprodukt  $C_5H_5Co(C_3F_7)(CO)J$ . Die zweite orangegelbe Fraktion wandert als breite, langgezogene Zone. Die polarimetrische Verfolgung der Elution zeigt, dass in der Front dieser breiten Zone das Diastereomere IIIb und am Ende der Zone das Diastereomere IIIa angereichert ist.

##### 5. Trennung der Diastereomeren IIIa,b

Die Reingewinnung der Diastereomeren IIIa und IIIb erfolgt säulenchromatographisch an Silicagel. Dazu bringt man das erhaltene Diastereomerenmisch IIIa,b in benzolischer Lösung auf die Säule und entwickelt nur mit Benzol. Die langgestreckte, orangefarbene Zone wird halbiert. Die so erhaltenen

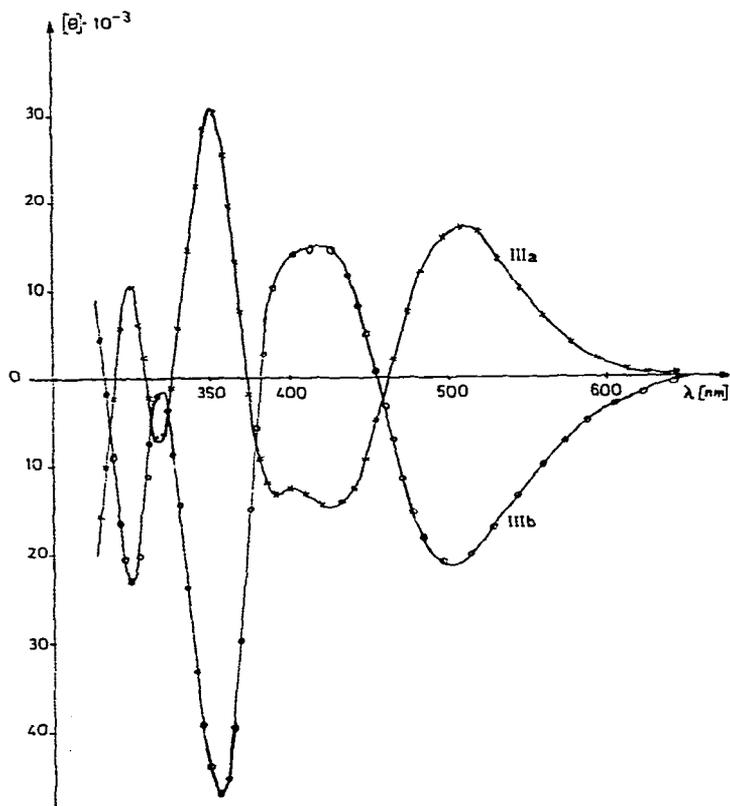


Fig. 4. CD-Spektren der Komplexe IIIa und IIIb in etwa  $10^{-4}$  M Methylenchlorid-Lösung.

TABELLE 4

MASSENSPEKTRUM<sup>a</sup> DER VERBINDUNG IIIa,b

<i>m/e</i>	Rel. Int. [%]	Zuordnung
490	32	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{NN}'' ]^+$
471	5	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_6)\text{NN}'' ]^+$
321	99	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNN}'' ]^+$
319	7	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{CN}]^+$
255	100	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNCHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)]^+$
152	30	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{NCo}(\text{CNH})]^+$
151	9	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNH})]^+$
125	10	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{NCo}]^+$
124	13	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}]^+$
105	25	$[\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$
59	12	$[\text{Co}]^+$

<sup>a</sup> Gerät Varian MAT-CH5; Direkteinlass, nominale Elektronenenergie  $P = 70$  eV;  $130^\circ$  C/flash.

zwei Fraktionen, die das jeweilige Diastereomere in angereicherter Form enthalten, werden noch zweimal getrennt chromatographiert. Dabei wird bei der ersten Fraktion jeweils nur die erste Hälfte für die nächste Chromatographie verwendet. Auf diese Weise erhält man nach 3 Trennungsschritten, wie  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen zeigen, das reine Diastereomere IIIb, das aus benzolischer Lösung ölig abgeschieden wird. Digeriert man das Öl mit kaltem Pentan und zieht das Lösungsmittel dann bei  $-10^\circ\text{C}$  ab, so kommt man zu einer mikrokristallinen Abscheidung. Entsprechend wird aus der zweiten Fraktion das optisch reine Diastereomere IIIa gewonnen. (UV-Spektren: IIIa  $\lambda_{\text{max}}$  350 nm,  $\epsilon_{\text{max}}$  10970 ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ); IIIb  $\lambda_{\text{max}}$  350 nm,  $\epsilon_{\text{max}}$  10060 ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )).

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Literatur

- 1 H. Brunner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 339.
- 2 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3593.
- 3 P.M. Treichel und G.P. Werber, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1098;  
R.B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 82.
- 4 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* 84 (1972) 442. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 418.
- 5 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600.
- 6 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 632.
- 7 E. Pitcher, A.D. Buckingham und F.G.A. Stone, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 124.
- 8 J.A. McCleverty und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4200.
- 9 H. Brunner und W. Rambold, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 351.
- 10 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 770.
- 11 D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396 (1973) 46.