

## Preliminary communication

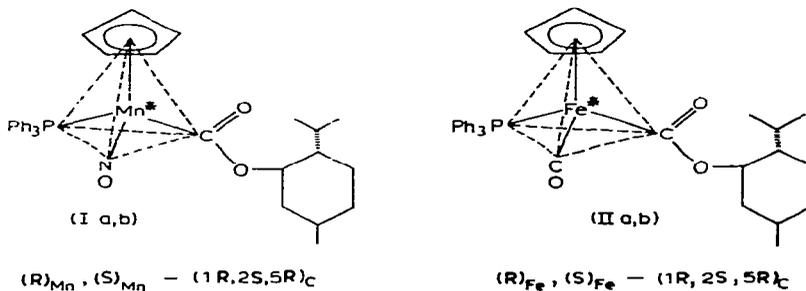
### Optische Aktivität am asymmetrischen Eisen-Atom

H. BRUNNER und E. SCHMIDT

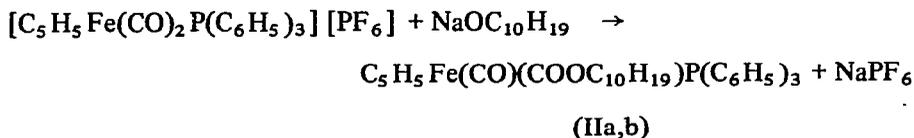
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Dezember 1969)

Metall-Verbindungen, in denen das Metall-Atom tetraedrisch von vier verschiedenen Liganden umgeben ist, sollten sich wie asymmetrische Kohlenstoff-Verbindungen in die optischen Antipoden spalten lassen. Aus dem racemischen Mangan-Komplex  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3][PF_6]$ <sup>1,2</sup> erhielten wir durch Einführung des Mentholat-Restes als optisch aktiven Hilfsstoff das Diastereomerenpaar Ia,b<sup>3</sup>. Die beiden Diastereomeren Ia und Ib liessen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit voneinander trennen. Es gelang uns nun, auch die dem Mangannitrosyl-Komplex Ia,b isoelektronische Eisencarbonyl-Verbindung IIa,b darzustellen und sie in die reinen Diastereomeren IIa und IIb zu spalten.

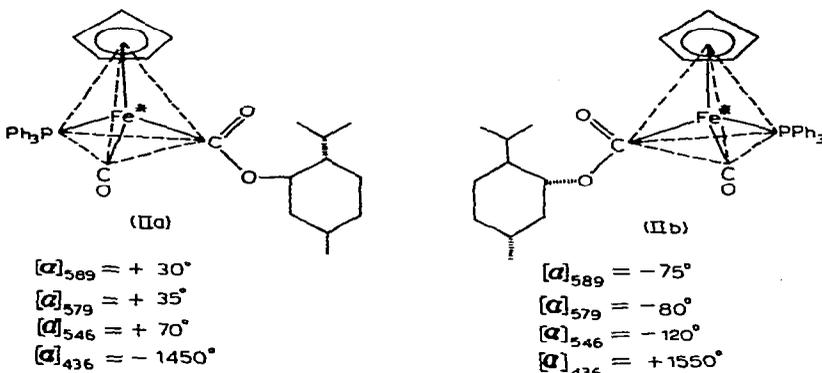


Zur Darstellung von  $C_5H_5Fe(CO)(COOC_{10}H_{19})P(C_6H_5)_3$  (IIa,b) setzten wir  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3][PF_6]$ <sup>4</sup> mit Na-Mentholat in Äther bei Raumtemperatur um. Dabei addiert sich das Mentholat-Anion an den Carbonyl-Kohlenstoff einer der beiden CO-Gruppen des kationischen Eisen-Komplexes. Die entstehende gelbe Lösung enthält die nach folgender Gleichung gebildete Neutralverbindung IIa,b:



Im IR-Spektrum (KBr) der im festen Zustand luftbeständigen Eisen-Verbindung IIa,b treten die CO-Banden der Eisencarbonyl-Gruppe bei  $1938\text{ cm}^{-1}$  und der Estercarbonyl-Gruppe bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  auf. Bis auf die Lage der Carbonyl- bzw. Nitrosyl-Schwingungen sind die IR-Spektren der Verbindungen Ia,b und IIa,b im Bereich von  $3$  bis  $15\mu$  nahezu deckungsgleich.

Die beiden diastereomeren Eisen-Komplexe IIa und IIb unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Wie bei den entsprechenden Mangan-Verbindungen löst sich das rechtsdrehende Isomere leicht, das linksdrehende dagegen schwer in Pentan. Die Drehwerte der Eisencarbonyl-Verbindungen IIa und IIb sind kleiner als die der analogen Mangannitrosyl-Komplexe Ia und Ib.



Die reinen Diastereomeren der Mangan- und Eisen-Verbindungen sind im festen Zustand unbegrenzt konfigurationsstabil. Während jedoch die Mangan-Verbindungen in Lösung racemisieren (Halbwertszeiten von 2–3 Stunden bei  $25^\circ$  <sup>5</sup>), verlieren die Eisen-Komplexe IIa und IIb bei Raumtemperatur auch in Lösung ihre Drehwerte nicht. Da sie leicht in grösseren Mengen darzustellen sind, erscheinen sie für stereochemische Untersuchungen bei Substitutionsreaktionen am Eisen-Atom als sehr geeignet.

#### LITERATUR

- 1 H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 120.
- 2 H. Brunner und H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 135.
- 3 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 382.
- 4 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 5 H. Brunner und H.-D. Schindler, unveröffentlicht.