

Fig. 1. ORD-Spektren von Ia und IIb ($10^{-3} M$ in Benzollösung).

In den IR-Spektren von (IIa) und (IIb) treten die Valenzschwingungen der Eisen-Carbonyl-Gruppe bei 1920 cm^{-1} und die der C=O-Doppelbindung im Acetylrest bei 1595 cm^{-1} auf, in Übereinstimmung mit den entsprechenden Banden des racemischen Gemisches von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COCH}_3^{2-4}$.

Veränderungen innerhalb der funktionellen Gruppe L der Verbindungen (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}^+$, COOCH_3 , $\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$) mit gleicher relativer Konfiguration am Manganatom beeinflussen den Verlauf der ORD- und CD-Spektren nur geringfügig⁵⁻⁷. Demgegenüber sind die ORD- und CD-Spektren der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte in den Gl. 1 und 2 zueinander entgegengesetzt. Obwohl die Übergänge im einzelnen noch nicht zugeordnet werden konnten, beweisen die ORD- und CD-Kurven der Figuren 1-4, dass bei der Reaktion von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$ mit LiCH_3 eine Inversion der Konfiguration am asymmetrischen Eisenatom eintritt. Die Angaben beziehen sich nur auf die relative Konfiguration am Eisenatom. Die absoluten Konfigurationen sind nicht bekannt⁸.

Diese Konfigurationsumkehr ist folgendermassen zu erklären: Der nucleophile Angriff des LiCH_3 erfolgt nicht am Kohlenstoffatom der Estergruppe, sondern am Kohlenstoffatom des Carbonylliganden. Dabei werden die Carbonylgruppen der

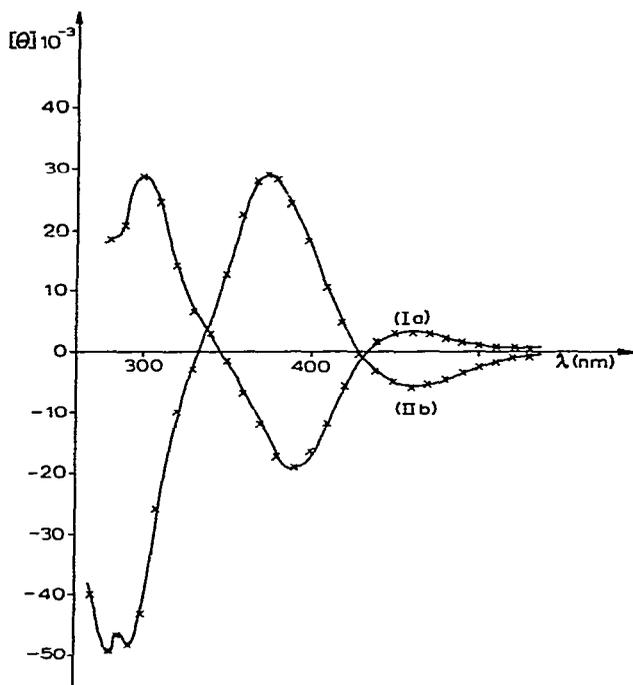
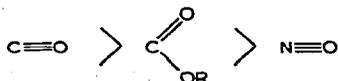


Fig. 2. CD-Spektren von Ia und Ib (10^{-3} M in Benzollösung).

diastereomeren Ausgangsverbindungen (Ia) und (Ib) in die Acetylgruppen der Komplexe (IIb) und (IIa) umgewandelt. Das Mentholat-Anion dagegen wird vom Kohlenstoffatom der Estergruppe abgespalten. Die Estergruppen in (Ia) und (Ib) gehen auf diese Weise in die Carbonylgruppen der enantiomeren Verbindungen (IIb) und (IIa) über. Dabei kommt es zu einer Konfigurationsumkehr am Eisenatom, ohne dass die vier vom Eisen ausgehenden Bindungen gelöst werden.

Der Carbonylligand ist also in (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$ (Ia) und (Ib) gegenüber nucleophilem Angriff reaktiver als die Estergruppe. In den isoelektronischen Verbindungen (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(NO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$ (IIIa) und (IIIb) dagegen greifen Nucleophile bevorzugt am Kohlenstoffatom der Estergruppe an und nicht am Stickstoffatom der Nitrosylgruppe. So führt z. B. die Umesterung von (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(NO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$ mit $CH_3OH/NaOCH_3$ unter Retention der Konfiguration am Manganatom zu (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(NO)P(C_6H_5)_3COOCH_3$ ^{6,7}. Damit ergibt sich für die Verbindungen (Ia), (Ib) und (IIIa), (IIIb) folgende Reaktivitätsreihe gegenüber nucleophilem Angriff:



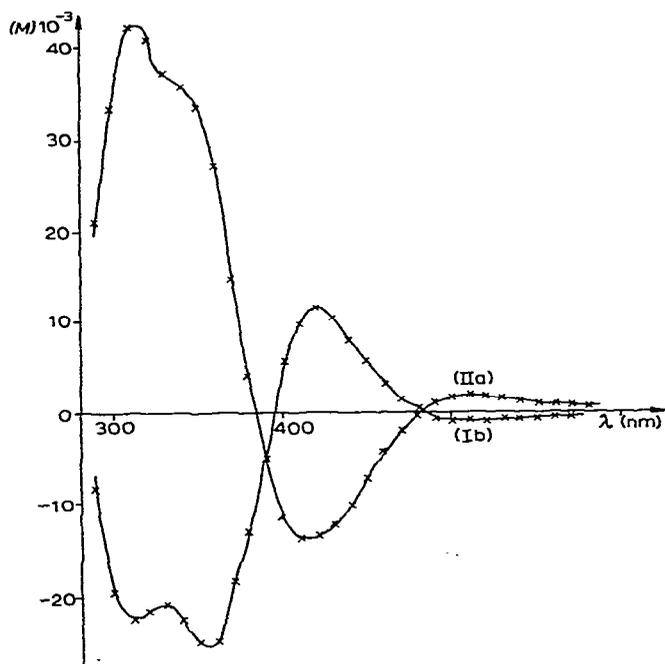


Fig. 3. ORD-Spektren von Ib und IIa (10^{-3} M in Benzollösung).

Diese Reaktivitätsreihe erklärt die Konfigurationsumkehr bei der stöchiometrischen Reaktion von (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$ mit $LiCH_3$ und den Konfigurationserhalt bei der Umesterung von (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(NO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$ mit $CH_3OH/NaOCH_3$ ^{5, 6}.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Es wurden die gleichen Reaktionsbedingungen angewandt, wie bei der Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2COOCH_3$ mit CH_3MgBr , die zu $C_5H_5Fe(CO)_2COCH_3$ führt^{9, 10}

Darstellung von (+)- $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COCH_3$. 560 mg (0.93 mmol) $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$, $[\alpha]_{546}^{20} -120^\circ$ (10^{-3} M in Benzol), werden in 20 ml THF gelöst. Diese Lösung wird bei -30° tropfenweise mit 1 ml einer 1.5 M ätherischen $LiCH_3$ -Lösung versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch eine Stunde bei -30° und anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittelgemisches wird der braune Rückstand mit 10 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wird auf wenige ml eingedunstet und zur Reinigung an einer 25 cm langen Säule (Durchmesser 1.5 cm), die mit $Al_2O_3/3\% H_2O$ in Benzol beschickt ist, chromatographiert. Auf eine schmale grüne Zone folgt die orangegelbe Produktzone. Letztere enthält neben (+)- $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COCH_3$ noch freies Menthol, das absublimeren kann.

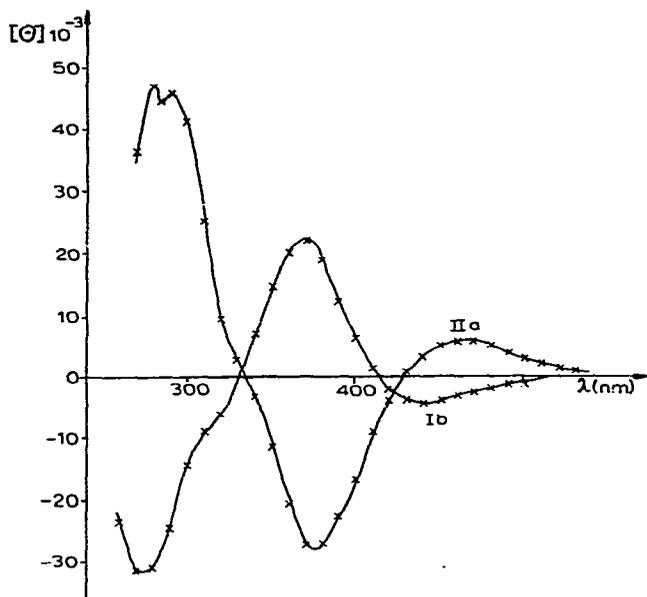


Fig. 4. CD-Spektren von Ib und IIa (10^{-3} M in Benzollösung).

Ausbeute 47 mg (+)- $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COCH_3$ (11% der Theorie). $[\alpha]_{546}^{20} +227^\circ$ (10^{-3} M in Benzol). Schmp.: 142° . (Gef.: C, 68.60; H, 4.99; Fe, 12.06; Mol.-Gew. 465 (osmometrisch in Benzol). $C_{26}H_{23}FeO_2P$ ber.: C, 68.74; H, 5.10; Fe, 12.29%; Mol.-Gew. 454.3.)

Darstellung von (-)- $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COCH_3$. Auf ähnliche Weise erhält man aus 428 mg (0.72 mmol) $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COOC_{10}H_{19}$, $[\alpha]_{546}^{20} +70^\circ$ (10^{-3} M in Benzol), und 1 ml einer 1.5 M ätherischen $LiCH_3$ -Lösung 80 mg orangefelbes (-)- $C_5H_5Fe(CO)P(C_6H_5)_3COCH_3$ (30% der Theorie). $[\alpha]_{546}^{20} -228^\circ$ (10^{-3} M in Benzol). Schmp.: 140° . (Gef.: C, 69.07; H, 5.03; Fe, 12.17; Mol.-Gew. 464 (osmometrisch in Benzol). $C_{26}H_{23}FeO_2P$ ber.: C, 68.74; H, 5.10; Fe, 12.29%; Mol.-Gew. 454.3.)

LITERATUR

- 1 H. Brunner und E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P53.
- 2 J.P. Bibler und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 889.
- 3 P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 4 I.S. Butler, F. Basolo und R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2074.
- 5 H. Brunner und H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C7.
- 6 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2467.
- 7 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 8 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 274; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 249.
- 9 R.B. King und A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 256.
- 10 R.B. King, M.B. Bisnette und A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 341.
- 11 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, im Druck.