

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE VIII*. (+)- UND (-)-C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]J

HENRI BRUNNER UND MARTA VOGEL

Fachbereich Chemie der Universität, Regensburg, und Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 2. August 1971)

SUMMARY

The interaction of C₅H₅Fe(CO)₂I with (+)- α -methylbenzyl isocyanide yields the diastereoisomeric pair (+)- and (-)-C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]I. The two diastereoisomers can be separated on the basis of their different solubilities by repeated precipitation from methylene chloride/pentane. Excluding light the complexes are configurationally stable in the solid state as well as in solution. In daylight, however, the optical rotations decrease rapidly (photoracemisation). The ORD and CD spectra of (+)- and (-)-C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]I show pronounced Cotton effects.

The yield of monosubstitution product in the reaction of C₅H₅Fe(CO)₂I with isocyanides was optimised with cyclohexyl isocyanide.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von C₅H₅Fe(CO)₂J mit (+)- α -Methylbenzyl-isocyanid entsteht das Diastereomerenpaar (+)- und (-)-C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]J. Die beiden Diastereomeren lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten durch mehrmaliges Umfällen aus Methylchlorid/Pentan voneinander trennen. Unter Lichtausschluss sind die Komplexe sowohl im festen Zustand als auch in Lösung konfigurationsstabil. Am Tageslicht dagegen fallen die Drehwerte rasch ab (Photoracemisierung). Die ORD- und CD-Spektren von (+)- und (-)-C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]J zeigen ausgeprägte Cotton-Effekte.

Die Ausbeute an Monosubstitutionsprodukt bei der Reaktion von C₅H₅Fe(CO)₂J mit Isocyaniden wurde mit Cyclohexyl-isocyanid optimiert.

EINLEITUNG

Bei der Racematspaltung von [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(C₆H₅)₃]⁺[PF₆]⁻ wurde das Mentholat-Anion, OC₁₀H₁₉⁻, als optisch aktiver Hilfsstoff verwendet²⁻⁴. Es addiert sich an den Carbonyl-Kohlenstoff des Kations unter Bildung des Diastereomerenpaares C₅H₅Mn(COOC₁₀H₁₉)(NO)P(C₆H₅)₃. Auch [C₅H₅Fe(CO)₂P(C₆H₅)]⁺ [PF₆]⁻ wurde mit demselben Hilfsstoff spaltet.

* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

$H_5)_3]^+ [PF_6]^-$ liess sich auf diese Weise in das Diastereomerenpaar $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$ umwandeln⁵. Die Mentholat-Methode zur Einführung der Diastereomerie-Beziehung in metallorganische Verbindungen ist jedoch durch die geringe Anzahl geeigneter kationischer Carbonyl-Komplexe nur begrenzt anwendbar. Wir haben daher nach anderen Möglichkeiten gesucht, racemische Metall-Komplexe in Diastereomergemische zu überführen. Da Isocyanide ausgezeichnete Liganden für metallorganische Systeme sind⁶⁻⁸, haben wir zunächst das optisch aktive (+)- α -Methylbenzyl-isocyanid eingesetzt, das aus dem optisch aktiven (+)- α -Methylbenzyl-amin dargestellt werden kann⁹.

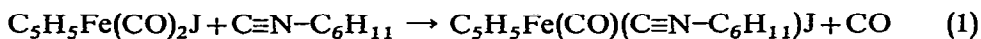
Bei der Reaktion von $C_5H_5Fe(CO)_2J$ mit Phenyl-isocyanid entsteht $C_5H_5Fe(CO)(C\equiv N-C_6H_5)J^{10,11}$, in dem eine Carbonylgruppe durch Phenyl-isocyanid ersetzt ist. Da in diesem Komplex vier verschiedene Liganden annähernd tetraedrisch um das Eisen-Atom angeordnet sind, muss er in enantiomeren Paaren auftreten. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2J$ mit (+)- α -Methylbenzyl-isocyanid. Dabei entsteht das Diastereomerenpaar $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$, das sind aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in die (+)- und (-)-drehenden Verbindungen trennen lässt.

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN

Für die Diastereomerentrennung waren grössere Mengen des Komplexes $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ erforderlich. Es erschien daher angebracht, zunächst die Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2J$ mit dem käuflichen Cyclohexyl-isocyanid zu untersuchen und unter Variation der Reaktionsbedingungen eine Optimierung der Ausbeute an $C_5H_5Fe(CO)(C\equiv N-C_6H_{11})J$ anzustreben. Anschliessend sollten die für die Bildung des Monosubstitutionsprodukts optimalen Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2J$ mit (+)- α -Methylbenzyl-isocyanid angewandt werden.

(a). $C_5H_5Fe(CO)(C\equiv N-C_6H_{11})J$

$C_5H_5Fe(CO)_2J$ reagiert mit Phenyl-isocyanid im Molverhältnis 1/10 unter Bildung der monosubstituierten Verbindung $C_5H_5Fe(CO)(C\equiv N-C_6H_5)J^{10,11}$. Das Molverhältnis 1/10 führt jedoch bei der Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2J$ mit Cyclohexyl-isocyanid nicht zum gewünschten Monosubstitutionsprodukt $C_5H_5Fe(CO)(C\equiv N-C_6H_{11})J$, sondern in 85% Ausbeute zur disubstituierten Verbindung $C_5H_5Fe(C\equiv N-C_6H_{11})_2J$. Cyclohexyl-isocyanid begünstigt also gegenüber Phenyl-isocyanid die Bildung von Disubstitutionsprodukten. Die IR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsablaufs zeigte, dass bei einem Molverhältnis von $C_5H_5Fe(CO)_2J/C\equiv N-C_6H_{11}$ 1/1.5 eine Reaktionszeit von 5 Std. in siedendem Benzol mit 85% die besten Ausbeuten an $C_5H_5Fe(CO)(C\equiv N-C_6H_{11})J$ ergibt:

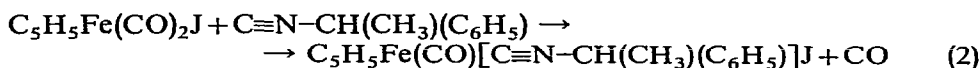


Das Reaktionsgemisch wird an einer Al_2O_3 -Säule mit Hexan chromatographiert. Nach der ersten Zone, die das Ausgangsmaterial enthält, eluiert man mit einem Benzol/Hexan-Gemisch die monosubstituierte Verbindung $C_5H_5Fe(CO)(C\equiv N-C_6H_{11})J$. Mit reinem Benzol kann man das Disubstitutionsprodukt $C_5H_5Fe(C\equiv N-C_6H_{11})_2J$ auswaschen. Nach dem Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan erhält man C_5H_5Fe-

(CO)(C≡N-C₆H₁₁)₂J als braune, längere Zeit luftstabile, feinkristalline Substanz.

(b). C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]J

Auch bei der Reaktion von C₅H₅Fe(CO)₂J mit (+)-α-Methylbenzyl-isocyanid im Molverhältnis 1/1.5 entsteht nach Gl. (2) das entsprechende Monosubstitutionsprodukt.



Nach 6-stündiger Reaktion in siedendem Benzol treten bei der Chromatographie drei Zonen auf, die das unumgesetzte Ausgangsmaterial, das Monosubstitutionsprodukt und das Disubstitutionsprodukt enthalten. Das aus der grünlich-braunen zweiten Zone erhaltene C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]J wird aus Methylenchlorid/Pentan umgefällt. Die Ausbeute ist mit 35% viel niedriger als bei der Darstellung des Cyclohexyl-isocyanid-Komplexes. Da sich der braune Komplex als lichtempfindlich erwies, mussten alle Arbeiten unter Ausschluss von Licht durchgeführt werden.

IR- UND ¹H-NMR-SPEKTREN

Im IR-Spektrum von C₅H₅Fe(CO)₂J treten zwei CO-Banden bei 2041 und 1988 cm⁻¹ auf. In den Monosubstitutionsprodukten C₅H₅Fe(CO)(C≡N-C₆H₁₁)J und C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]J ist die Bande der noch vorhandenen CO-Gruppe nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 1). Dies ist auf die Substitution des starken π-Akzeptors CO gegen den schwächeren π-Akzeptor C≡N-R zurückzuführen. Die intensiven Banden bei 2160 und 2141 cm⁻¹ sind den C≡N-Valenzschwingungen der Isocyanid-Liganden zuzuordnen. Die Disubstitutionsprodukte zeigen zwei C≡N-Schwingungen im Bereich von 2100 cm⁻¹.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN^a (KBr)

Verbindung	ν(CO)	ν(CN)
C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ J	2041, 1988	
C ₅ H ₅ Fe(CO)(C≡N-C ₆ H ₁₁)J	1980	2160
C ₅ H ₅ Fe(CO)[C≡N-CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)]J	1965	2141
C ₅ H ₅ Fe(C≡N-C ₆ H ₁₁) ₂ J ^b		2122, 2090
C ₅ H ₅ Fe[C≡N-CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)] ₂ J ^b		2123, 2080

^a cm⁻¹. ^b In Benzollösung.

Im ¹H-NMR-Spektrum von C₅H₅Fe(CO)(C≡N-C₆H₁₁)J ist das scharfe Signal der Cyclopentadienyl-Protonen bei τ 5.62 zu beobachten. Bei τ 6.6 und 8.3–9.2 erscheinen die breiten und wenig strukturierten Signale des C₆H₁₁-Restes. Die Intensitätsverhältnisse der Signale entsprechen mit 5/1/10 dem Protonenverhältnis der beiden Liganden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von C₅H₅Fe(CO)[C≡N-CH(CH₃)(C₆H₅)]J zeigt die Signale der Phenyl-Protonen bei τ 2.86. Das Quartett der CH-Protonen ist zum

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER MONOSUBSTITUTIONSPRODUKTE}$
(Lösungsmittel C_6D_6 ; TMS als interner Standard.)

Verbindung	τ	Rel. Int.	Zuordnung
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{J}$	5.62 (Singulett)	5	C_5H_5
	6.6 (Multipllett)	1	CH
	8.3–9.2 (Multipllett)	10	C_5H_{10}
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$	2.86 (Singulett)	5	C_6H_5
	5.48 (Quartett)	1	CH
	5.70 (Singulett)	5	C_5H_5
	8.71 (Dublett)	3	CH_3

Teil von dem scharfen Signal der Cyclopentadienyl-Protonen bei τ 5.70 überlagert. Das Signal der Methyl-Protonen bei τ 8.71 ist durch die Kopplung mit den Protonen der benachbarten CH-Gruppe in ein Dublett aufgespalten. Berücksichtigt man den C_6H_6 -Gehalt des als Lösungsmittel verwendeten C_6D_6 , so verhalten sich die Integrale der Protonen wie 5/1/5/3.

DIASTEREOMERENTRENNUNG

Die Trennung der diastereomeren Mangan- und Eisen-Komplexe (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{2,3}$ und (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^5$ gelang aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Während sich die (+)-drehenden Isomeren beider Komplexe in Pentan lösen, sind die (-)-drehenden Isomeren in Pentan schwerlöslich.

Das gleiche Verfahren sollte zur Trennung der bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit (+)- α -Methylbenzyl-isocyanid entstehenden Diastereomeren (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$ angewandt werden. Dabei

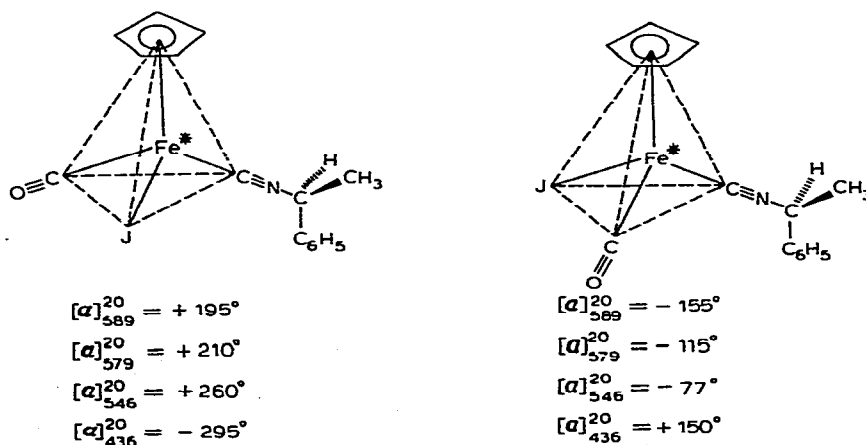


Fig. 1. Die diastereomeren Komplexe (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$.

zeigte sich, dass beide Diastereomeren in Pentan löslich sind, das (-)-drehende Isomere jedoch geringfügig leichter als das (+)-drehende Isomere. Eine Trennung war daher nur durch wiederholte Fraktionierung zu erreichen.

So wurde nach 13-maligem Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan eine (+)-drehende schwerlösliche Fraktion isoliert. Das leichter lösliche (-)-drehende Diastereomere ist in den bei den ersten Fällungen erhaltenen Lösungen angereichert. Die Vorzeichen (+) und (-) beziehen sich dabei auf die Drehwerte bei der Na_D -Linie. In Fig. 1 sind die spezifischen Drehwerte der optisch aktiven Komplexe, deren Darstellung im experimentellen Teil detailliert beschrieben ist, bei den Wellenlängen einiger Hg-Linien angegeben. Die beiden Diastereomeren unterscheiden sich nicht in ihren IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

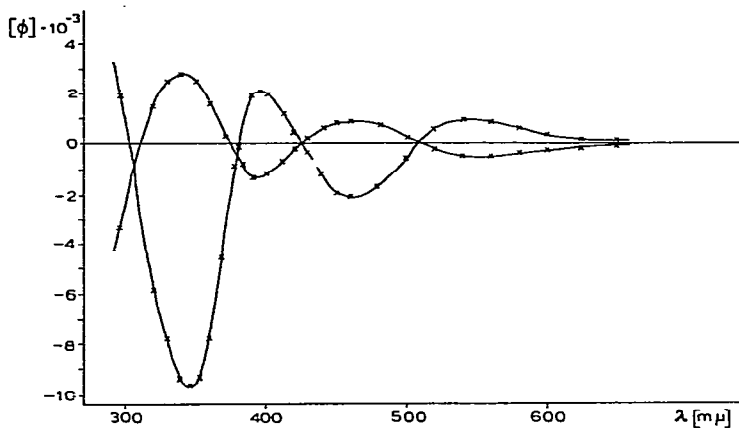


Fig. 2. ORD-Spektren von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$ in Cyclohexanlösung.

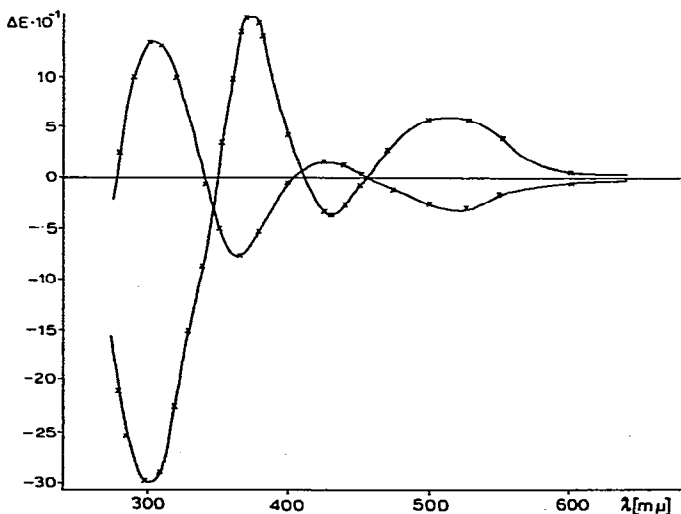


Fig. 3. CD-Spektren von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$ in Cyclohexanlösung.

UV-, ORD- UND CD-SPEKTREN

Aus den ORD- und CD-Spektren der optisch aktiven Komplexe (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ (Fig. 2 und 3) geht hervor, dass die schwerer lösliche (+)-drehende Fraktion eine wesentlich höhere optische Reinheit hat als die leichter lösliche (-)-drehende Fraktion.

Die Diastereomeren (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ besitzen am Eisen-Atom entgegengesetzte Konfiguration. Das hat zur Folge, dass ihre ORD- und CD-Spektren bis auf die durch die verschiedene optische Reinheit bedingten quantitativen Unterschiede nahezu spiegelbildlich sind. Wie bereits an den diastereomeren Mangan-Komplexen (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ zu beobachten war¹², sind die Übergänge im Bereich oberhalb 300 m μ im wesentlichen auf den Metallchromophor und seine Wechselwirkung mit den Liganden zurückzuführen.

Im UV-Spektrum des Diastereomergemisches $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ (Fig. 4) steigt die Extinktion in Richtung auf höhere Frequenzen bis zur Bande bei 340 m μ stark an. In diesem Anstieg liegende intensitätsschwache Übergänge ergeben teilweise Schultern, teilweise lassen sie sich nicht nachweisen. Im Gegensatz dazu sind diese Übergänge in den chiroptischen Spektren wegen des Vorzeichenwechsels deutlich zu erkennen.

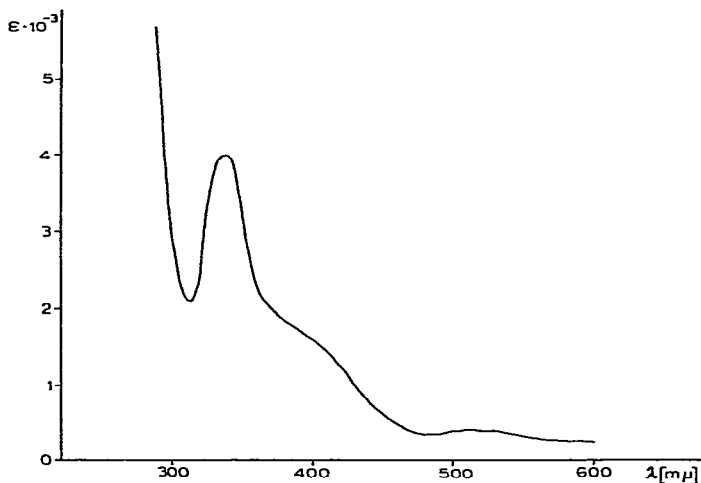


Fig. 4. UV-Spektrum von $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ in Hexanlösung.

KONFIGURATIONSSTABILITÄT

Die optisch aktiven Mangan-Komplexe $C_5H_5Mn(COOR)(NO)P(C_6H_5)_3$ racemisieren bzw. epimerisieren in Lösung^{2,5,12}. Demgegenüber erweisen sich die Eisen-Verbindungen (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ im festen Zustand und in Benzollösung bis 40°C als konfigurationsstabil. Ihre Drehwerte verändern sich nicht. Licht bewirkt, selbst bei Raumtemperatur, einen Abfall der Drehwerte, der von Dauer und Intensität der Bestrahlung abhängt. Wird die Belichtung nach einer bestimmten Zeit unterbrochen, so behalten die Proben im Dunkeln über

Tage hinweg die am Ende der Bestrahlung erreichten Drehwerte bei.

So verlor z.B. am trüben Tageslicht eine 10^{-2} molare benzolische Lösung des (+)-drehenden Diastereomeren nach 4 Std. 75% ihres Drehwertes. IR- und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Lösung zeigten nicht die geringsten Veränderungen der bestrahlten Substanz, was eine Zersetzung ausschliesst und auf eine Photoracemisierung hinweist. Wird jedoch die Belichtung, insbesondere im Sonnenlicht, längere Zeit forgesetzt, so zersetzen sich die Lösungen unter Abscheidung von Flocken.

Im Gegensatz dazu verursacht Lufteinwirkung nur langsame Zersetzung. So fällt z.B. der Drehwert einer 10^{-2} molaren Benzollösung des (+)-drehenden Diastereomeren an Luft nach 4 Std. nur um etwa 10% ab.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und mit wasserfreien, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

(a). Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{J}$

Zu einer Lösung von 1.22 g (4 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}^{13,14}$ in 15 ml Benzol werden unter Rühren tropfenweise 0.65 g (6 mMol) Cyclohexylisocyanid in 5 ml Benzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Std. am Rückfluss gekocht. Anschliessend werden das Benzol und das nicht umgesetzte Isocyanid am Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der braune ölige Rückstand wird an einer 70 cm langen, mit Al_2O_3 (8% H_2O) gefüllten Säule chromatographiert. Die intensitätsschwache, mit Hexan eluierbare, erste Zone enthält das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial. Die grünlich-braune, zweite Zone wird mit einem Benzol/Hexan-Gemisch (1/10) entwickelt. Die dritte, mit reinem Benzol eluierbare Zone besteht aus dem Disubstitutionsprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{J}$. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan erhält man aus der zweiten Zone 1.30 g des Monosubstitutionsprodukts $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11})\text{J}$ (85% d.Th.). Schmp. 108° .

Die braunen Kristalle sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwerlöslich. Sie lösen sich gut in allen anderen organischen Lösungsmitteln. Die Verbindung ist im festen Zustand für längere Zeit luftbeständig. In Lösung zersetzt sie sich an Luft im Verlaufe von einigen Stunden. (Gef.: C, 40.49; H, 4.24; N, 3.61; Fe, 14.57; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 397. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeJNO}$ ber.: C, 40.55; H, 4.19; N, 3.63; Fe, 14.51%; Mol.-Gew., 385.)

(b). Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$

Wie unter (a) werden 1.22 g (4 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ mit 0.79 g (6 mMol) (+)- α -Methylbenzyl-isocyanid in 15 ml Benzol umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 6 Std. am Sieden gehalten. Bei der Chromatographie erscheint nach dem nicht umgesetzten Ausgangsmaterial die grünlich-braune Zone des Monosubstitutionsprodukts $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]\text{J}$, die mit einem Benzol/Hexan-Gemisch (1/10) eluiert wird. Anschliessend gewinnt man mit reinem Benzol das Disubstitutionsprodukt $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}[\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{J}$. Da die Trennung der monosubstituierten und disubstituierten Verbindungen trotz langsamer Wanderung beider

Zonen an einer 70 cm-Säule nicht vollständig ist, wird die Chromatographie unter den angegebenen Bedingungen wiederholt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus dem Eluat der zweiten Zone bleibt ein braunes Öl zurück, aus dem man nach dem Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan unter Eiskühlung die analysenreine Verbindung $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ als feinkristallinen Niederschlag erhält. Ausbeute 570 mg (35% d. Th.). Schmp. 71°.

Die braunen Kristalle lösen sich in Hexan und Pentan nur mässig; in allen anderen organischen Lösungsmitteln sind sie gut löslich. Da der Komplex insbesondere in Lösung lichtempfindlich ist, müssen alle Arbeiten unter Lichtausschluss durchgeführt werden. (Gef.: C, 44.21; H, 3.40; N, 3.39; Fe, 13.68; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 416. $C_{15}H_{14}FeJNO$ ber.: C, 44.26; H, 3.47; N, 3.44; Fe, 13.72; Mol.-Gew., 407.)

(c). *Darstellung von (+)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$*

Das Diastereomergemisch (1.5 g) (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ wird in 0.8 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren und Eiskühlung mit 50 ml Pentan versetzt. Der sich bildende Niederschlag wird von der überstehenden Lösung abgetrennt, 3-mal mit je 30 ml Pentan extrahiert und anschliessend getrocknet. Dabei reichert sich das schwerer lösliche (+)-drehende Diastereomere im Niederschlag, das leichter lösliche (-)-drehende Diastereomere in der vom Niederschlag abgetrennten Lösung und den Waschflüssigkeiten an.

Der erhaltene Niederschlag dient als Ausgangsmaterial für die Wiederholung der Trennoperation. Dabei ist zu beachten, dass die Methylenchlorid-Menge entsprechend der abnehmenden Menge an Ausgangsmaterial verringert werden muss.

Nach 13-maliger Wiederholung der beschriebenen Trennoperation erhielten wir 80 mg analysenreines (+)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ ($[\alpha]_{546}^{20} + 260^\circ$; $10^{-3} M$ Benzollösung). (Gef.: C, 44.27; H, 3.48; N, 3.44; Fe, 13.64; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 414. $C_{15}H_{14}FeJNO$ ber.: C, 44.26; H, 3.47; N, 3.44; Fe, 13.72%; Mol.-Gew., 407.)

(d). *Darstellung von (-)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$*

Das (-)-drehende Diastereomere wird aus den bei den oben beschriebenen Trennoperationen erhaltenen Lösungen gewonnen. Die vom Niederschlag abgetrennten Lösungen der ersten 3 Fällungen werden mit den entsprechenden zum Waschen des Niederschlags verwendeten Pentanlösungen vereinigt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand 3-mal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Beim Abziehen des Pentans aus diesen Lösungen erhält man 50 mg analysenreines (-)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ ($[\alpha]_{546}^{20} - 77^\circ$; $10^{-3} M$ Benzollösung). Die Diastereomerentrennung muss unter Ausschluss von Licht durchgeführt werden, da die Drehwerte der optisch aktiven Komplexe (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(CO)[C\equiv N-CH(CH_3)(C_6H_5)]J$ am Licht abfallen. (Gef.: C, 44.54; H, 3.52; N, 3.36; Fe, 13.71; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 419. $C_{15}H_{14}FeJNO$ ber.: C, 44.26; H, 3.47; N, 3.44; Fe, 13.72%; Mol.-Gew., 407.)

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fond

der Chemischen Industrie und von den Farbenfabriken Bayer AG unterstützt. Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir für wertvolle Diskussionen, Herrn Dr. J. Winkler für die Aufnahme der ORD- und CD-Spektren.

LITERATUR

- 1 H. BRUNNER, E. O. FISCHER UND M. LAPPUS, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1022; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 924.
 - 2 H. BRUNNER, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 395; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 382.
 - 3 H. BRUNNER UND H.-D. SCHINDLER, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2467.
 - 4 H. BRUNNER UND H.-D. SCHINDLER, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C7.
 - 5 H. BRUNNER UND E. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P53.
 - 6 L. MALATESTA, *Progress in Inorganic Chemistry, Interscience*, Vol. I, New York, 1959, S. 283.
 - 7 L. MALATESTA UND F. BONATI, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, New York, 1969.
 - 8 A. VOGLER, *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, 1971, S. 217.
 - 9 I. UGI, U. FETZER, U. EHOLZER, H. KNUPFER UND K. OFFERMANN, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band IV, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 37.
 - 10 P.L. PAUSON UND W. H. STUBBS, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 466.
 - 11 K. K. JOSHI, P. L. PAUSON UND W. H. STUBBS, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 51.
 - 12 H. BRUNNER, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 274; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 249.
 - 13 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2 (1956) 38.
 - 14 R. B. KING, *Organometallic Syntheses*, Academic Press, New York, Vol. I, 1965, S. 175.
- J. Organometal. Chem.*, 35 (1972)