

Preliminary communication

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe

VI*. Die optischen Antipoden des $[C_5H_5Mn^*(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+$ -Kations

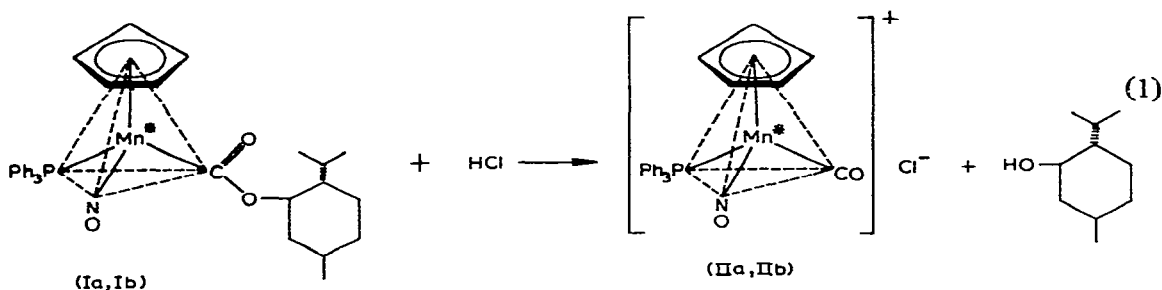
H. BRUNNER und H.-D. SCHINDLER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Juni 1970)

Vor kurzem gelang uns die Darstellung der diastereomeren Verbindungen (+)- und (-)- $C_5H_5Mn^*(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ (Ia) und (Ib) ($OC_{10}H_{19}$ = Menthylrest) mit asymmetrischen Manganatomen^{1,2}. Setzt man $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+ [PF_6]^-$ ³⁻⁶ mit Na-Mentholat um, so entsteht das Diastereomerenpaar $(\pm)C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$, das sich auf Grund von Löslichkeitsunterschieden trennen lässt². Während sich das (+)-drehende Isomere Ia in Pentan löst, ist das (-)-drehende Diastereomere Ib in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich². Die Komplexe (+)- und (-)- $C_5H_5Mn^*(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ sind im festen Zustand konfigurationsstabil. In Lösung dagegen tritt Mutarotation ein^{1,2}.

Zur Vervollständigung der Racematspaltung muss aus den Diastereomeren der optisch aktive Hilfsstoff, in diesem Falle das Mentholat-Anion, wieder entfernt werden. Geeignet hierfür erschien die Umsetzung mit Säuren, mit deren Hilfe OR^- -Anionen aus Metall-gebundenen Estergruppen abgezogen werden können^{7,8}. Leitet man daher trockenes HCl durch Toluollösungen von (+)- und (-)- $C_5H_5Mn^*(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ (Ia) und (Ib), so fallen die nach Gleichung (1) gebildeten Salze (+)- und (-)- $[C_5H_5Mn^*(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+ Cl^-$ (IIa) und (IIb) innerhalb weniger Minuten aus. Man arbeitet dabei am besten bei -20° , um die bei Raumtemperatur mit Halbwertszeiten von etwa 3 Stunden (Ia) bzw. 2 Stunden (Ib) verlaufende Konfigurationsänderung am Manganatom¹ zu verhindern.

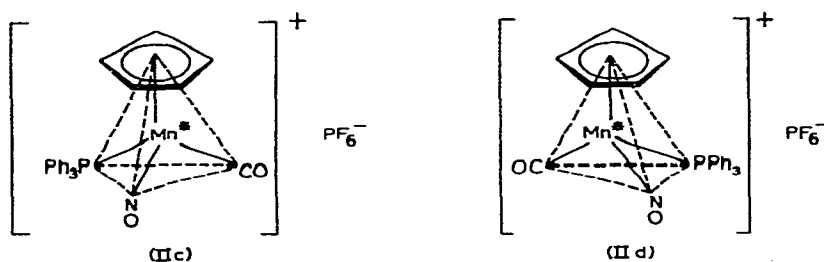


*V. Mitteilung siehe Ref.1.

Die Komplexe (+)- und (-)- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^*(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{Cl}^-$ (IIa) und (IIb) können in wässriger Lösung an Sephadex G 10 chromatographiert werden. Da als Anion neben Cl^- auch $[\text{HCl}_2]^-$ vorliegen dürfte^{7,8}, sind die Verbindungen IIa und IIb nur schwierig rein darzustellen. Fällt man dagegen die wässrigen Lösungen von IIa und IIb mit NH_4PF_6 -Lösung, so erhält man die analysenreinen Salze (+)- und (-)- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^*(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$ (IIc) und (IId) in nahezu quantitativer Ausbeute.

Wie die Chloride IIa und IIb sind auch die PF_6 -Salze IIc und IId optisch aktiv.

Aus dem (+)-drehenden Diastereomeren Ia erhält man dabei (+)- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^*(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$ (IIc) und aus dem (-)-drehenden Diastereomeren Ib entsteht (-)- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^*(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$ (IId). Da die Umsetzungen mit HCl nur am Liganden ablaufen, haben sowohl die (+)-drehenden Verbindungen Ia und IIc als auch die (-)-drehenden Komplexe Ib und IId am Manganatom die gleiche relative Konfiguration. Dabei beziehen sich die Vorzeichen auf die Drehwerte bei der Hg-Linie $579\ \mu\text{m}$. Die Drehwinkel wurden bei 20° an etwa $0.005\ \text{M}$ THF-Lösungen von IIc und IId in 1 cm-Küvetten mit einem Perkin-Elmer Polarimeter 141 M gemessen. Wie eine Messung bei $436\ \mu\text{m}$ im Bereich von 20 – 50° zeigte, sind die Drehwerte nur wenig temperaturabhängig. Die Konfigurationsangabe in den Abbildungen von IIc und IId ist willkürlich.



$$[\alpha]_{579}^{20} = + 375^\circ$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = + 595^\circ$$

$$[\alpha]_{436}^{20} = -1490^\circ$$

$$[\alpha]_{436}^{50} = -1430^\circ$$

$$[\alpha]_{579}^{20} = -386^\circ$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = -609^\circ$$

$$[\alpha]_{436}^{20} = +1475^\circ$$

Die Drehwerte von IIc und IId sind, wie für Enantiomere zu erwarten, bis auf das Vorzeichen innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Aus der Spiegelbildlichkeit der spezifischen Drehungen von IIc und IId bei verschiedenen Wellenlängen folgern wir, dass sowohl die eingesetzten diastereomeren Neutralkomplexe Ia und Ib als auch die erhaltenen enantiomeren PF_6 -Salze IIc und IId optisch rein sind. Während die optische Aktivität in den Diastereomeren (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^*(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Ia) und (Ib) zum Teil auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome des Menthylrestes zurückzuführen ist, stellen die Komplexe (+)- und (-)- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^*(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+[\text{PF}_6]^-$ (IIc) und (IId)

die ersten metallorganischen Verbindungen der Übergangsreihe mit 4 verschiedenen Liganden dar, deren optische Aktivität ausschliesslich auf einem asymmetrischen Metallatom beruht.

Im Gegensatz zu den in Lösung epimerisierenden Diastereomeren (+)- und (-)- $C_5H_5Mn^*(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ erwiesen sich die neu dargestellten Salze (+)- und (-)- $[C_5H_5Mn^*(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$ als konfigurationsstabil. CH_2Cl_2 -Lösungen der Komplexe IIc und II d sind wochenlang haltbar, ohne dass ein Abfall der Drehwerte zu beobachten ist. Ebenso wenig verändern sich die Drehwerte in Gegenwart von $P(C_6H_5)_3$. Gegenüber Luft und Licht sind die Lösungen allerdings recht empfindlich. Die IR-Spektren der durch Spaltung der Estergruppen in den reinen Diastereomeren Ia und Ib erhaltenen Salze (+)- und (-)- $[C_5H_5Mn^*(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$ (IIc) und (II d) sind mit den Spektren des zur Mentholataddition verwendeten racemischen $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$ deckungsgleich.

ARBEITSVORSCHRIFT

(+)- $[C_5H_5Mn^(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$ (IIc)*

600 mg (1 mMol) (+)- $C_5H_5Mn^*(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ (Ia) ($[\alpha]_{579}^{25} = +425^\circ$) werden bei -20° in 50 ml N_2 -ges. Toluol gelöst. Leitet man durch die entstehende rote Lösung einen Strom von trockenem HCl, so entfärbt sich die Lösung innerhalb weniger Minuten; gleichzeitig scheiden sich gelbbraune Kristalle ab. Das ausgefallene Salz wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen, getrocknet und in 80 ml N_2 -ges. Wasser gelöst. Nach der Filtration versetzt man die gelbbraune Wasserlösung so lange mit NH_4PF_6 -Lösung, bis sich alles (+)- $[C_5H_5Mn^*(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$ abgeschieden hat und die Lösung farblos geworden ist. Dann filtriert man, wäscht mit Wasser nach, bis sich in der Waschflüssigkeit kein Chlorid mehr nachweisen lässt und trocknet das Salz. Zur weiteren Reinigung wird es mehrmals aus Methylenechlorid/Pentan umgefällt. Ausbeute 540 mg (92% d. Th.). (Gef.: C, 49.26; H, 3.56; N, 2.44; Mn, 9.29. $C_{24}H_{20}F_6MnNO_2P_2$ ber.: C, 49.25; H, 3.44; N, 2.39; Mn, 9.39%).

(-)- $[C_5H_5Mn^(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$ (II d)*

Auf ähnliche Weise erhält man aus 1 mMol (-)- $C_5H_5Mn^*(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ Ib ($[\alpha]_{579}^{25} = -550^\circ$) in 150 ml N_2 -ges. Toluol in 85% Ausbeute (-)- $[C_5H_5Mn^*(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+[PF_6]^-$. (Gef.: C, 49.40; H, 3.52; N, 2.64; Mn, 9.01. $C_{24}H_{20}F_6MnNO_2P_2$ ber.: C, 49.25; H, 3.44; N, 2.39; Mn, 9.39%).

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.

LITERATUR

- 1 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 382.
- 3 H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 120.
- 4 H. Brunner und H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 135.
- 5 R.B. King und A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2374.
- 6 T.A. James und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 850.
- 7 T. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1693.
- 8 R.B. King, M. Bisnette und A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 341.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) C7–C10