

Preliminary communication

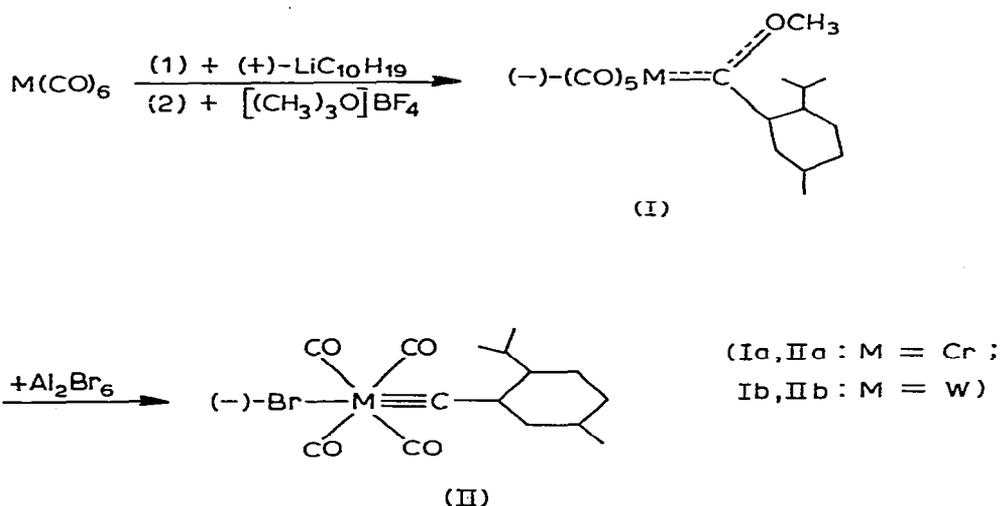
ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

XXXXI*. OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

S. FONTANA**, O. ORAMA***, E.O. FISCHER*, U. SCHUBERT und F.R. KREISSL
*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D 8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Februar 1978)

Durch Umsetzung von (+)-Menthyl lithium mit $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_5$ und anschließende Methylierung mit $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$ hatten wir $(-)(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-MnC}(\text{OCH}_3)\text{Menthyl}$ dargestellt und die absolute Konfiguration dieses Carben-Komplexes durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt [2]. In Erweiterung dieser Arbeiten synthetisierten wir nun auf analoge Weise auch die Menthyl-(methoxy)carben-Komplexe Ia und Ib, durch deren Umsetzung mit Al_2Br_6 in Methylchlorid [3] wir erstmals optisch aktive Übergangsmetall—Carbin-Komplexe IIa und IIb erhielten.



*XXXX. Mitteilung siehe Ref. 1.

**Ständige Anschrift: Fac. de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela).

***Ständige Anschrift: Department of Chemistry, University of Helsinki, Vuorikatu 20 H:Ki 10 (Finland).

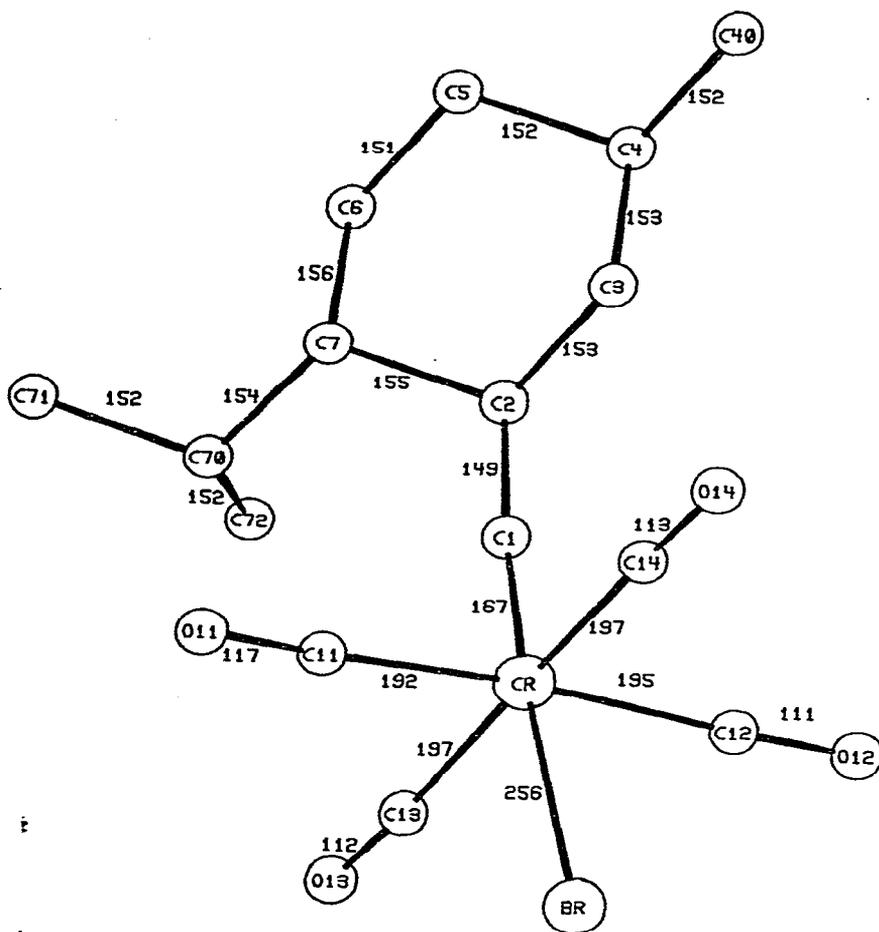


Fig. 1. Eine Ansicht des Carbin-Komplexes IIa mit Bindungslängen in pm. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoff-Atome nicht gezeichnet.

Strahlung, Graphit Monochromator, λ 71.069 pm). Durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese wurden die Lageparameter des Chrom-Atoms, durch anschließende Differenz-Fourier-Synthesen die der übrigen Nicht-Wasserstoff- sowie eines Teils der Wasserstoff-Atome erhalten (1003 Strukturaktoren, $I \geq 3.1$ (Syntex-XTL). Die Koordinaten der dann noch fehlenden Wasserstoff-Atome wurden berechnet. Ausgehend von der Annahme, dass die Konfigurationen der asymmetrischen Kohlenstoffatome C(4) und C(7) des Menthyl-Restes mit denen der analogen Atome in (-)-Menthol identisch sind, wurde die absolute Konfiguration von IIa bestimmt. Für diese Konfiguration konvergierte der *R*-Faktor bei Verfeinerung der Orts- und Temperatur-Parameter mit der Vollständigen-Matrix-Methode gegen 0.070. Fig. 1 zeigt eine Ansicht von IIa mit den intramolekularen Abständen, in Tabelle 3 sind die Atomparameter wiedergegeben.

Das Chrom-Atom ist nahezu ideal oktaedrisch konfiguriert. Die Winkel zwischen benachbarten C-Atomen in der Äquatorebene weichen nicht signifikant von 90° ab, dagegen sind alle Winkel Br—Cr—C(CO) kleiner als 90° ($85.8(5)$ bis $88.9(3)^\circ$), d.h. die CO-Gruppen sind etwas zum Brom-Atom hin, bzw. vom Carbin-

TABELLE 2

KRISTALLDATEN ^a

| | |
|----------------------------|--|
| Summenformel | C ₁₅ H ₁₉ BrCrO ₄ |
| Molekulargewicht | 395.3 |
| Raumgruppe | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| Molekül/Zelle | 4 |
| Zellkonstanten: a | 1228(1) pm |
| b | 956(1) pm |
| c | 1560(2) pm |
| V | 1832 × 10 ⁶ pm ³ |
| Dichte (berechnet) | 1.43 g cm ⁻³ |
| Linearer Absorptionskoeff. | |
| μ(Mo-K _α) | 29.7 cm ⁻¹ |

^a Mo-K_α (λ 71.069 pm), Graphit-Monochromator.

Liganden weg gebogen. Alle Bindungslängen im Komplex, ebenso wie der Winkel Cr—C_{Carbin}—C(2) von 174(1)° entsprechen bisher in Carbin-Komplexen gefundenen Werten [7]. Der Cyclohexan-Ring der Menthylgruppe besitzt Sessel-Konformation; alle von Wasserstoff verschiedenen Substituenten nehmen äquatoriale Positionen ein. Die Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms C(2) ist die gleiche wie in (-)-Menthol [6] sowie dem früher von uns untersuchten (π-C₅H₅)(CO)₂MnC(OCH₃)Menthyl [2].

Da nach dem Stand unseres Wissens über Carben- und Carbin-Komplexe bei der Darstellung von IIa aus dem Carben-Komplex Ia keines der asymmetrischen Kohlenstoff-Atome an der Reaktion teilnimmt, sollte dem Chrom-Carben-Komplex Ia die gleiche Konfiguration zuzuordnen sein.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel und das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (0.063–0.02 mm, Fa. Merck) waren getrocknet und mit N₂ gesättigt.

Die Darstellung von Ia und Ib erfolgte analog der in l.c. [2] gegebenen Vorschrift. Ausb. Ia 73%, Ib 65% bei Ansätzen mit 10 mmol M(CO)₆.

IIa und IIb wurden nach der in l.c. [3], III nach der in l.c. [5] für analoge Carbin-Komplexe gegebenen Vorschrift dargestellt. Ausb. IIa 72%, IIb 51% (rel. Ia bzw. Ib, 10 mmol-Ansätze); III 77% (rel. IIb, 5 mmol-Ansatz, zusätzlich bei -10°C mit Pentan an Kieselgel chromatographiert).

Analysen

Ia: (Gef.: C, 55.09; H, 5.98; Cr, 13.66; O, 25.40. C₁₇H₂₂O₆Cr ber.: C, 54.54; H, 5.88; Cr, 13.90; O, 25.67%.)

Ib: (Gef.: C, 34.50; H, 3.78; Br, 14.80; W, 34.70; O, 11.90. C₁₅H₁₉O₄BrW ber.: C, 34.15; H, 3.60; Br, 15.18; W, 34.91; O, 12.14%.)

Ib: (Gef.: C, 40.48; H, 4.54; O, 19.00; W, 35.70. C₁₇H₂₂O₆W ber.: C, 40.32; H, 4.35; O, 18.97; W, 36.36%.)

IIa: (Gef.: C, 46.14; H, 5.05; Br, 20.00; Cr, 13.17; O, 15.50. C₁₅H₁₉O₄BrCr ber.: C, 45.68; H, 4.57; Br, 20.31; Cr, 13.20; O, 16.24%.)

III: (Gef.: C, 31.10; H, 2.55; O, 18.70; Re, 24.60; W, 24.10. C₂₀H₁₉O₉ReW ber.: C, 31.04; H, 2.45; O, 18.62; Re, 24.06; W, 23.80%.)

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind gegeben durch $\exp [-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}kib^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .

| Atom | x/a | y/b | z/c | B |
|--------|-------------|------------|-------------|--------|
| Br | 0.1344(2) | 0.1195(2) | 0.1589(1) | |
| Cr | 0.0282(2) | 0.3085(3) | 0.0778(2) | |
| C(11) | 0.099(1) | 0.445(2) | 0.149(1) | |
| O(11) | 0.146(1) | 0.529(1) | 0.190(1) | |
| C(12) | -0.036(1) | 0.154(2) | 0.014(1) | |
| O(12) | -0.068(1) | 0.067(1) | -0.026(1) | |
| C(13) | -0.086(2) | 0.294(2) | 0.166(1) | |
| O(13) | -0.155(1) | 0.294(2) | 0.213(1) | |
| O(14) | 0.215(1) | 0.321(2) | -0.055(1) | |
| C(14) | 0.149(1) | 0.318(2) | -0.004(1) | |
| C(71) | -0.186(2) | 0.806(2) | 0.127(1) | 4.9(5) |
| C(72) | -0.296(2) | 0.598(3) | 0.085(2) | 5.1(6) |
| C(1) | -0.042(1) | 0.424(2) | 0.020(1) | |
| C(2) | -0.098(1) | 0.521(2) | -0.040(1) | 2.2(4) |
| C(3) | -0.032(1) | 0.536(2) | -0.122(1) | 2.1(3) |
| C(4) | -0.091(1) | 0.623(2) | -0.190(1) | 2.4(4) |
| C(5) | -0.117(1) | 0.765(2) | -0.150(1) | 2.4(3) |
| C(6) | -0.184(1) | 0.752(2) | -0.069(1) | 2.9(4) |
| C(7) | -0.120(1) | 0.667(2) | 0.000(1) | 2.3(4) |
| C(40) | -0.019(1) | 0.636(2) | -0.269(1) | 3.4(4) |
| C(70) | -0.182(1) | 0.661(2) | 0.086(1) | 3.2(4) |
| H(721) | -0.30(1) | 0.59(2) | 0.15(1) | 5.0(0) |
| H(722) | -0.35(1) | 0.64(2) | 0.04(1) | 5.0(0) |
| H(723) | -0.28(1) | 0.52(2) | 0.05(1) | 5.0(0) |
| H(2) | -0.17652(0) | 0.47363(0) | -0.05525(0) | 5.0(0) |
| H(31) | -0.00912(0) | 0.43811(0) | -0.14851(0) | 5.0(0) |
| H(32) | 0.04361(0) | 0.58986(0) | -0.10708(0) | 5.0(0) |
| H(4) | -0.16327(0) | 0.57140(0) | -0.20801(0) | 5.0(0) |
| H(51) | -0.16029(0) | 0.82529(0) | -0.19763(0) | 5.0(0) |
| H(52) | -0.04410(0) | 0.81777(0) | -0.13689(0) | 5.0(0) |
| H(61) | -0.20597(0) | 0.85352(0) | -0.04497(0) | 5.0(0) |
| H(62) | -0.26056(0) | 0.70031(0) | -0.08274(0) | 5.0(0) |
| H(7) | -0.04590(0) | 0.71657(0) | 0.01547(0) | 5.0(0) |
| H(70) | -0.13952(0) | 0.58786(0) | 0.12569(0) | 5.0(0) |
| H(71) | -0.14106(0) | 0.81112(0) | 0.17957(0) | 5.0(0) |
| H(72) | -0.26516(0) | 0.84159(0) | 0.13888(0) | 5.0(0) |
| H(73) | -0.15033(0) | 0.88275(0) | 0.08170(0) | 5.0(0) |
| H(41) | -0.06593(0) | 0.69604(0) | -0.32502(0) | 5.0(0) |
| H(42) | 0.05269(0) | 0.69469(0) | -0.25398(0) | 5.0(0) |
| H(43) | 0.00532(0) | 0.53713(0) | -0.29107(0) | 5.0(0) |

| Atom | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Br | 5.2(1) | 3.8(1) | 4.0(1) | 2.4(1) | -0.8(1) | 0.6(1) |
| Cr | 2.0(1) | 1.6(1) | 2.7(1) | 0.3(1) | -0.2(1) | -0.1(1) |
| C(11) | 1.2(9) | 4.5(12) | 6.0(13) | -0.1(8) | 1.1(9) | 2.4(11) |
| O(11) | 7.9(11) | 5.1(9) | 7.9(11) | -4.6(9) | -0.7(9) | -1.8(8) |
| C(12) | 2.6(8) | 1.9(9) | 1.1(8) | 0.1(8) | 0.2(7) | 0.1(6) |
| O(12) | 8.2(11) | 4.3(8) | 4.4(8) | -2.5(8) | 2.1(8) | -2.9(7) |
| C(13) | 3.7(10) | 1.4(8) | 3.4(10) | -0.2(8) | -1.2(10) | 0.6(10) |
| O(13) | 6.7(10) | 4.3(7) | 4.5(8) | -1.3(8) | 2.9(8) | -0.0(7) |
| O(14) | 3.0(7) | 6.2(10) | 8.0(11) | 0.5(7) | 1.5(7) | -0.9(9) |
| C(14) | 1.5(9) | 3.4(9) | 5.2(11) | -0.1(10) | -0.5(9) | -0.8(9) |
| C(1) | 1.8(9) | 2.4(9) | 4.5(10) | 0.4(7) | 0.6(8) | -0.8(8) |

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die BASF Aktiengesellschaft unterstützte diese Arbeit durch wertvolle Sachbeihilfen, die Alexander von Humboldt-Stiftung durch ein Stipendium an O.O.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreissl, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 S. Fontana, U. Schubert und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 148 (1978) 39.
- 3 E.O. Fischer, S. Walz und W.R. Wagner, J. Organometal. Chem., 134 (1977) C37.
- 4 E.O. Fischer und U. Schubert, J. Organometal. Chem., 100 (1975) 59.
- 5 E.O. Fischer, T.L. Lindner, F.R. Kreissl und P. Braunstein, Chem. Ber., 110 (1977) 3139.
- 6 (a) V. Prelog, Helv. Chim. Acta, 36 (1953) 308; (b) W. Klyne und J. Buckingham, Atlas of Stereochemistry, Chapman and Hall, London, 1974, S. 30.
- 7 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, Israel J. Chem., 15 (1977) 133.