

Preliminary communication

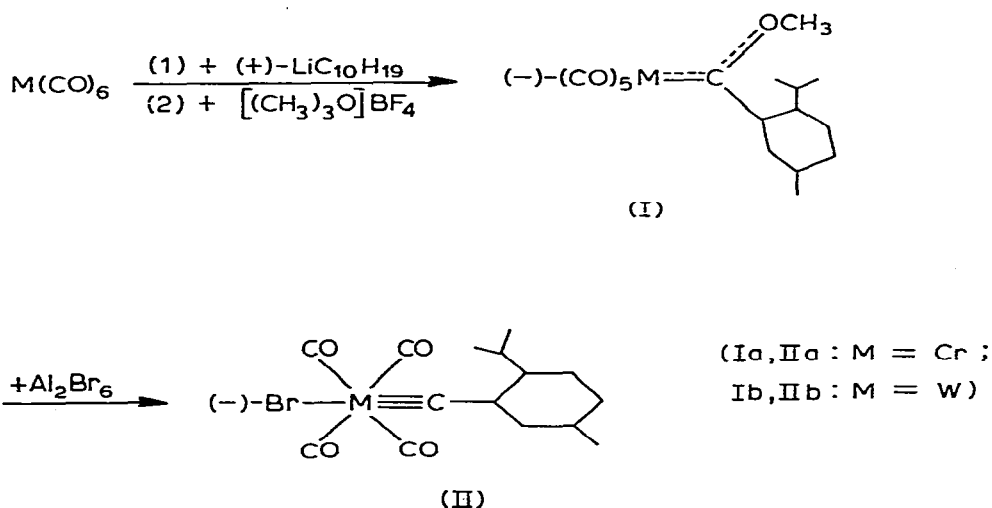
ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

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).

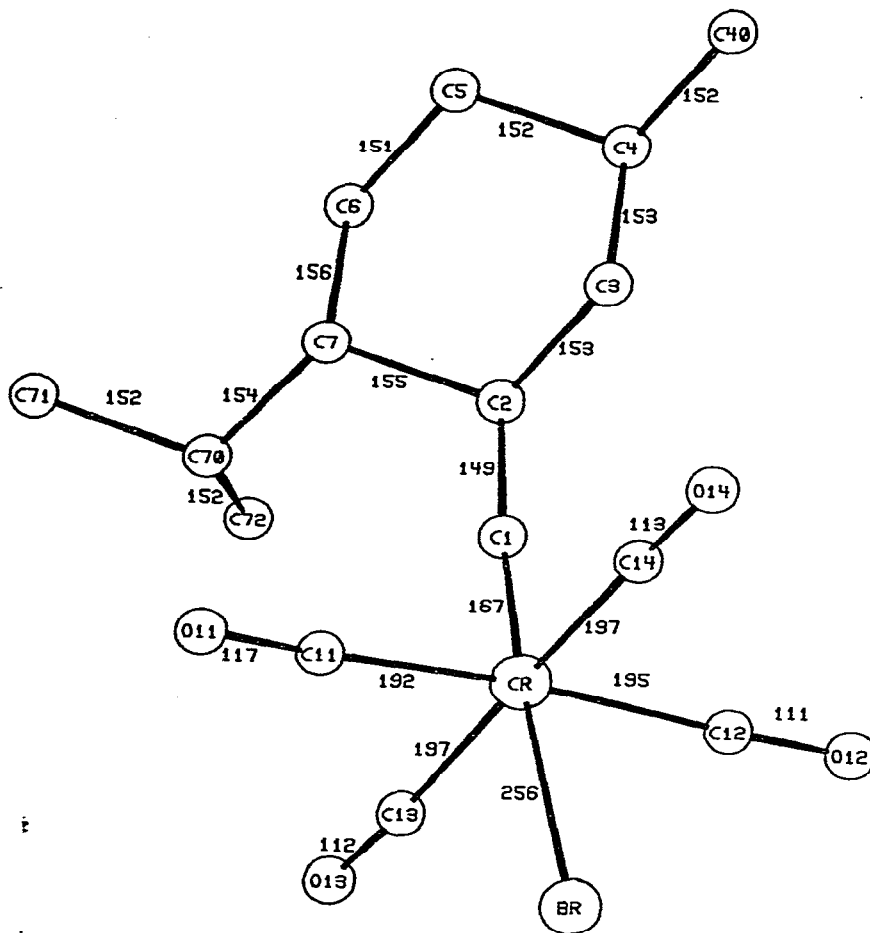


Fig. 1. Eine Ansicht des Carbin-Komplexes IIa mit Bindungslängen in pm. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoff-Atome nicht gezeichnet.

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.