

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XXXIII*. SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF DIE RACEMISIERUNGSGESCHWINDIGKEIT VON (+)₅₇₉- UND (–)₅₇₉-C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)-P(*p*-C₆H₄-Y)₃

H. BRUNNER und J.A. ACLASIS

Chemisches Institut der Universität Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Juli 1975)

Summary

In the reaction of [C₅H₅Mn(CO)₂(NO)] [X] ([X] = [BF₄], [PF₆]) with *p*-substituted triarylphosphines P(*p*-C₆H₄-Y)₃ [Y = CF₃, Cl, F, C₆H₅, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂] the asymmetric monosubstitution products [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃] [X] are formed, which can be converted into the neutral esters C₅H₅Mn(COOC₁₀H₁₉)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ by sodium menthoxide. The diastereoisomers (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-C₅H₅Mn(COOC₁₀H₁₉)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ are separated by fractional crystallisation and transformed into the enantiomeric salts (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-[C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃] [X] by cleavage with HCl and precipitation with NH₄PF₆. The (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-rotating salts in the reaction with LiC₆H₅ yield the carbonyl addition products (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ and the ring addition products (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-(*exo*-C₆H₅)C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃, which can be separated by chromatography.

The salts (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-[C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃] [X] and the cyclopentadiene complexes (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-(*exo*-C₆H₅)C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ are configurationally stable, whereas the esters (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-C₅H₅Mn(COOC₁₀H₁₉)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ and the benzoyl complexes (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ epimerise or racemise in solution.

The rate of racemisation of the benzoyl compounds (+)₅₇₉- and (–)₅₇₉-C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ was measured polarimetrically in the temperature range 0–45° C. It turned out that electron-releasing substituents Y in the ligand P(*p*-C₆H₄-Y)₃ increase the half-lives, whereas electron-attracting substituents decrease the half-lives. There is a linear correlation between the σ -constants of the substituents and the rate constants of the racemisation (reaction constant $\rho = +2.14$).

* XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $[C_5H_5Mn(CO)_2(NO)][X]$ ($[X] = [BF_4], [PF_6]$) mit *p*-substituierten Triarylphosphinen $P(p-C_6H_4-Y)_3$ [$Y = CF_3, Cl, F, C_6H_5, CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2$] liefert die asymmetrischen Monosubstitutionsprodukte $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][X]$, die sich mit Na-Mentholat in die neutralen Ester $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ überführen lassen. Die Diastereomeren (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt und durch Spaltung mit HCl und Fällung mit NH_4PF_6 in die enantiomeren Salze (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][X]$ umgewandelt. Die (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉-drehenden Salze reagieren mit LiC_6H_5 zu den Carbonyladditionsprodukten (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ und den Ringadditionsprodukten (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉-(*exo*- C_6H_5) $C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$, die chromatographisch trennbar sind.

Die Salze (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][X]$ und die Cyclopentadien-Verbindungen (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉-(*exo*- C_6H_5) $C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ sind konfigurationsstabil, während die Ester (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ und die Benzoyl-Verbindungen (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ in Lösung epimerisieren bzw. racemisieren.

Die Racemisierungsgeschwindigkeit der Benzoyl-Verbindungen (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ wurde im Temperaturbereich 0-45° C polarimetrisch gemessen. Dabei zeigte sich, dass elektronenschiebende Substituenten Y im $P(p-C_6H_4-Y)_3$ -Liganden die Halbwertszeiten vergrößern, während elektronenziehende Substituenten die Halbwertszeiten vermindern. Zwischen den σ -Konstanten der Substituenten und den Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung besteht ein linearer Zusammenhang (Reaktionskonstante $\rho = +2.14$).

Einleitung

Für die Racemisierung bzw. Epimerisierung der Ester (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COOR)(NO)P(C_6H_5)_3$ wurde auf der Basis von kinetischen Messungen und Phosphinaustausch ein S_N1 -Dissoziationsmechanismus mit der Abspaltung von $P(C_6H_5)_3$ aus dem Komplex im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgeschlagen [2,3].

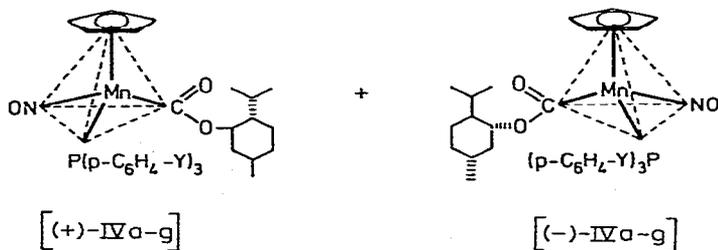
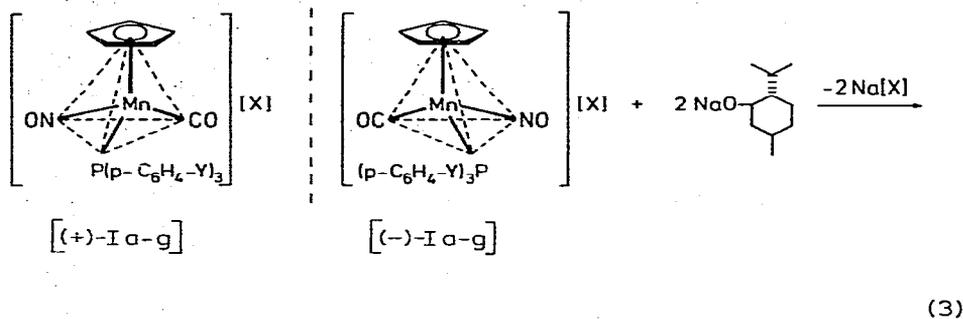
Die Konzentrationsabhängigkeit und Phosphinabhängigkeit der Racemisierung von (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)P(C_6H_5)_3$ zwang zu der in Schema 1 dargestellten Verfeinerung dieser Vorstellungen unter Einschluss von chiralen Zwischenstufen [4,5].

Die Untersuchung des Einflusses von *p*-Substituenten X im Benzoyl-Liganden der Komplexe (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(CO-p-C_6H_4-X)(NO)P(C_6H_5)_3$ hatte ergeben, dass elektronenschiebende Substituenten die Racemisierung beschleunigen, elektronenziehende dagegen verzögern [5].

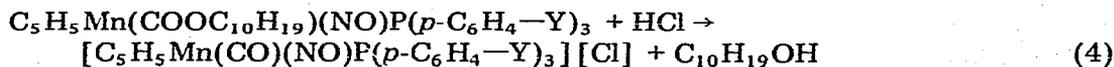
Es sollten nun Substituenten Y in die *p*-Position der Phenyl-Ringe des $P(C_6H_5)_3$ -Liganden eingeführt werden, also auf der anderen Seite der zu spal-

$[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][X]$ (I) wird von Li-phenyl in THF bei $-78^\circ C$ entweder am Cyclopentadienyling oder am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe nukleophil angegriffen [5,13]. Dabei entstehen, wie für die (+)-Konfigurationsreihe in Gleichung 2 gezeigt, die Konstitutionsisomeren (*exo*- C_6H_5) $C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ (IIa-g) und $C_5H_5Mn(COC_6H_5)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ (IIIa-g), die sich chromatographisch trennen lassen [5,13]. Da die absoluten Konfigurationen der Verbindungen nicht bekannt sind, ist die Zuordnung der Konfiguration in den Abbildungen willkürlich.

Das racemische Gemisch der Salze (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][X]$ ((+)-I/(-)-I) wurde mit Na-Mentholat nach Gleichung 3 in die Menthylester (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3$ ((+)-IV/(-)-IV) übergeführt [2,3]. Anschliessend wurden die diastereomeren Menthylester durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan/Toluol-Gemischen getrennt bzw. angereichert.



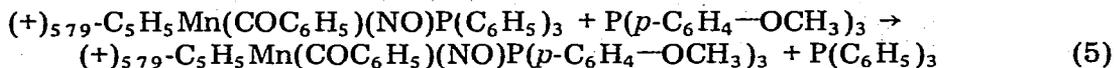
Die Abspaltung des Mentholat-Ions $C_{10}H_{19}O^-$ aus den getrennten bzw. angereicherten Estern erfolgte mit Hilfe von gasförmigem HCl nach Gleichung 4 [12]. Die Chloride (-)₅₇₉- und (+)₅₇₉- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][Cl]$ lassen sich mit NH_4PF_6 in die in Wasser schwerlöslichen Hexafluorophosphate (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][PF_6]$ [(+)-I und (-)-I] umwandeln [12].



Zur Darstellung der optisch aktiven Cyclopentadien-Verbindungen (+)-IIa-g und (-)-IIa-g und der Benzoyl-Verbindungen (+)-IIIa-g und (-)-IIIa-g wurden die Salze (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉- $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(p-C_6H_4-Y)_3][PF_6]$

[(+)-Ia-g und (-)-Ia-g] nach Gleichung 2 mit Li-phenyl umgesetzt [5,13].

Die Komplexe (+)-III_f, (-)-III_f und (+)-III_g konnten auch nach der Ligandenaustauschmethode erhalten werden [4]. Dazu wurden (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉-C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)P(C₆H₅)₃ [5] mit P(*p*-C₆H₄-OCH₃)₃ bzw. P[*p*-C₆H₄-N(CH₃)₂]₃ umgesetzt, wie in Gleichung 5 für die (+)-Verbindungen angegeben [4].



IR-, ¹H-NMR- und CD-Spektren

Die Carbonyl- und Nitrosylbanden der Verbindungsreihen Ia-g, IIa-g und IIIa-g sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Ein Zusammenhang zwischen der Wellenzahl der Carbonyl- und Nitrosyl-Valenzschwingung und dem elektronischen Einfluss der *p*-Substituenten Y ist in den IR-Spektren nur andeutungsweise zu erkennen. Dabei tritt eine Verschiebung der CO- und NO-Bande nach höheren Wellenzahlen ein, wenn Y die Reihe der Substituenten von N(CH₃)₂ zu CF₃ durchläuft.

Die ¹H-NMR-Daten der Salze Ia-g sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das Signal der Cyclopentadienylprotonen wird infolge der Kopplung mit dem ³¹P-Kern (Kopplungskonstante 1-2 Hz) in ein Dublett aufgespalten und nach höhe-

TABELLE 1

$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -, $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ - UND $\nu(\text{C}=\text{O})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (cm⁻¹) DER KOMPLEXE Ia-g, IIa-g UND IIIa-g^a

Verbindung	KBr		CH ₂ Cl ₂		Benzol	
	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$
Ia	2046	1806	2040	1803		
Ib	2039	1796	2037	1798		
Ic	2044	1805	2042	1800		
Id	2030	1790	2037	1797		
Ie	2028	1790	2040	1796		
If	2032	1792	2037	1796		
Ig	2028	1786	2030	1789		
IIa	1976	1684			1945	1695
IIb	1952	1687			1946	1693
IIc	1944	1680			1942	1690
IId	1936	1698			1944	1684
IIf	1940	1670			1940	1685
IIg	1938	1680			1939	1684
IIIa	1930	1684			1934	1684
IIIa	1565	1693			1558	1706
IIIb	1557	1700			1560	1705
IIIc	1554	1698			1560	1703
IIId	1557	1694			1556	1697
IIIe	1551	1693			1558	1700
IIIf	1539	1704			1563	1697
IIIg	1544	1694			1545	1705

^a Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325.

TABELLE 2

¹H-NMR-PARAMETER DER SALZE [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃][BF₄] (Ia-g): CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (τ-WERTE IN ppm; i-TMS) UND RELATIVE INTENSITÄTEN)^{a, b}

	Y	Zuordnung	τ (CD ₃ COCD ₃)	rel. Int.	τ (CDCl ₃)	rel. Int.
Ia	CF ₃	C ₅ H ₅	² 4.13	5	² 4.50	5
		C ₆ H ₄	^m 2.00-2.15	12	^m 2.30-2.78	12
Ib	Cl	C ₅ H ₅	² 4.23	5	² 4.50	5
		C ₆ H ₄	^m 2.31-2.39	12	^m 2.47-2.73	12
Ic	F	C ₅ H ₅	² 4.22	5	² 4.67	5
		C ₆ H ₄	^m 2.48-2.67	12	^m 2.73-2.80	12
Id	C ₆ H ₅	C ₅ H ₅	² 4.15	5	² 4.50	5
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.27-2.45	27	^m 2.37-2.67; ¹ 2.76	12+15
Ie	CH ₃	CH ₃	¹ 7.58	9	¹ 7.60	9
		C ₅ H ₅	² 4.27	5	² 4.56	5
		C ₆ H ₄	^m 2.59-2.71	12	^m 2.68-2.77	12
If	OCH ₃	CH ₃	¹ 6.10	9	¹ 6.12	9
		C ₅ H ₅	² 4.27	5	² 4.50	5
		C ₆ H ₄	^m 2.52-2.75	12	^m 2.73-2.87	12
Ig	N(CH ₃) ₂	CH ₃	¹ 6.94	18	¹ 6.98	18
		C ₅ H ₅	² 4.37	5	² 4.65	5
		C ₆ H ₄	^m 2.75-3.12	12	^m 2.76-3.23	12

^a Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten: Multiplizitäten; m = Multiplett [14]. ^b Gerät Varian T 60.

ren Feldstärken verschoben, wenn die Donatoreigenschaften der Phosphinliganden zunehmen.

Die Protonen des Cyclopentadien-Liganden in den Verbindungen IIa-g sind infolge des Asymmetriezentrums am Mn-Atom alle fünf voneinander verschieden. Da sie zusätzlich mit dem ³¹P-Kern des Phosphinliganden koppeln, ergibt die Cyclopentadien-Einheit im ¹H-NMR-Spektrum breite Multipletts. Das Signal des *endo*-ständigen Protons der Methylengruppe liegt bei etwa τ 8, während die Signale der Dien-Protonen zwischen τ 4 und 7 auftreten. Dabei sind die Multipletts bei höherem Feld den Protonen der mit der Methylengruppe verbundenen Kohlenstoffatome und die bei tieferem Feld den mittleren Protonen des Dien-Systems zuzuordnen (Tabelle 3).

Die Spektren der Verbindungen IIIa-g enthalten das Signal der Cyclopentadienylprotonen, das infolge der Kopplung mit dem ³¹P-Kern in ein Dublett aufgespalten ist (Kopplungskonstante 1-2 Hz), ein Singulett für die Methylprotonen, wenn der *p*-Substituent Y an den Benzolringen des Phosphinliganden Methylgruppen trägt, und die Signale der Protonen der Benzoylgruppe und des Phosphinliganden, die sich als breite Multipletts überdecken (Tabelle 4). Die CD-Spektren der Komplexe mit dem Substituenten Y = OCH₃ : If, IIf und IIIIf sind in Fig. 1 dargestellt; die Maxima, Minima und Nulldurchgänge in den CD-Kurven der Komplexe I, II und III sind in Tabelle 5 zusammengefasst. In Abhängigkeit von den Substituenten sind charakteristische Verschiebungen in den Wellenlängen und in den Intensitäten zu erkennen. Sowohl die CD-Spektren (Fig. 1 und Tabelle 5) als auch die Drehwerte (Tabelle 6) aller zur gleichen Konfigurationsreihe gehörenden Verbindungen I, II und III sind untereinander ähnlich.

(Fortsetzung s. S. 355)

TABELLE 3

¹H-NMR-PARAMETER DER CYCLOPENTADIEN-VERBINDUNGEN (*exo*-C₆H₅)C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ (IIa-f): CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (τ-WERTE IN ppm; i-TMS) UND RELATIVE INTENSITÄTEN^{a,b}

Y	Zuordnung	τ (C ₆ D ₆)	rel. Int.	τ (C ₆ D ₆)	rel. Int.	
IIa	CF ₃	C ₄ H ₄ (Dien)	^m 4.89, ^m 5.18, ^m 6.01, ^m 6.28	4	^m 4.50, ^m 4.88, ^m 5.73, ^m 6.08	4
		CH (<i>endo</i>)	^m 8.00	1	^m 8.04	1
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.70-2.82	17	^m 2.29-2.74	17
IIb	Cl	C ₄ H ₄ (Dien)	^m 5.02, ^m 5.32, ^m 6.13, ^m 6.49	4	^m 5.64, ^m 6.13	4
		CH (<i>endo</i>)	^m 8.08	1	^m 8.11	1
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.98-3.15	17	^m 2.61-2.73	17
IIc	F	C ₄ H ₄ (Dien)	^m 4.85, ^m 5.15, ^m 5.99, ^m 6.28	4	^m 4.59, ^m 4.90, ^m 6.19, ^m 6.48	4
		CH (<i>endo</i>)	^m 8.00	1	^m 8.07	1
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.85-3.02	17	^m 2.79-2.93	17
IId	C ₆ H ₅	C ₄ H ₄ (Dien)	^m 4.68, ^m 5.20, ^m 6.22, ^m 6.56	4	^m 6.20	4
		CH (<i>endo</i>)	^m 8.06	1	^m 8.07	1
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.93-3.27	32	^m 2.46-2.78	32
IIe	CH ₃	C ₄ H ₄ (Dien)	^m 4.68, ^m 5.00, ^m 5.93, ^m 6.26	4	^m 4.58, ^m 4.86, ^m 6.23, ^m 6.52	4
		CH (<i>endo</i>)	^m 8.02	1	^m 8.08	1
		CH ₃	^l 8.02	9	^l 7.66	9
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.41-3.02	17	^m 2.77-2.88	17
IIf	OCH ₃	C ₄ H ₄ (Dien)			^m 4.54, ^m 4.94	4
		CH (<i>endo</i>)			^m 8.07	1
		CH ₃			^l 6.19	9
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅			^m 2.76-3.02	17

^a Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten: Multiplizitäten; m = Multipllett [14]. ^b Gerät Varian T 60.

TABELLE 4

¹H-NMR-PARAMETER DER BENZOYL-VERBINDUNGEN C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)P(*p*-C₆H₄-Y)₃ (IIIa-g): CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (τ-WERTE IN ppm; i-TMS) UND RELATIVE INTENSITÄTEN^{a,b}

Verbindung	Y	Zuordnung	τ (C ₆ D ₆)	rel. Int.	τ (CDCl ₃)	rel. Int.
IIIa	CF ₃	C ₅ H ₅	² 5.50	5	² 5.15	5
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.81	17	^m 2.39-2.75	17
IIIb	Cl	C ₅ H ₅	² 5.52	5	² 5.22	5
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.83-2.99	17	^m 2.74-2.84	17
IIIc	F	C ₅ H ₅	² 5.48	5	² 5.16	5
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.86-3.02	17	^m 2.76-2.85	17
IIId	C ₆ H ₅	C ₅ H ₅	² 5.25	5	² 5.14	5
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.52-2.82	32	^m 2.57-2.83	32
IIIe	CH ₃	C ₅ H ₅	² 5.33	5	² 5.20	5
		CH ₃	^l 8.02	9	^l 7.67	9
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.35-2.83	17	^m 2.75-2.87	17
III f	OCH ₃	C ₅ H ₅	² 5.30	5	² 5.14	5
		CH ₃	^l 6.77	9	^l 6.22	9
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.42-2.83	17	^m 2.83-3.07	17
IIIg	N(CH ₃) ₂	C ₅ H ₅	² 5.31	5	² 5.16	5
		CH ₃	^l 7.42	18	^l 7.07	18
		C ₆ H ₄ ; C ₆ H ₅	^m 2.67-3.45	17	^m 2.75-3.35	17

^a Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten: Multiplizitäten, m = Multipllett [14]. ^b Gerät Varian T 60.

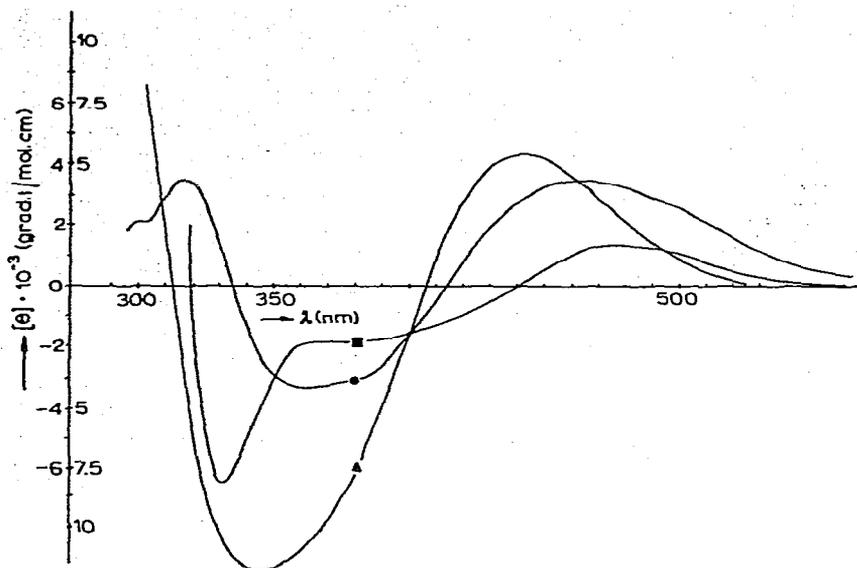


Fig. 1: CD-Spektren der Verbindungen (+)-If (2×10^{-3} m THF-Lösung; linker Ordinatenmassstab), (+)-IIIf (4×10^{-3} m Toluol-Lösung; linker Ordinatenmassstab) und (+)-IIIIf (4×10^{-3} m Toluol-Lösung; rechter Ordinatenmassstab) bei 5°C .

- : (+) $_{579}$ -[C₅H₅Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-OCH₃)₃][PF₆] [(+)-If]
- : (+) $_{579}$ -(*exo*-C₆H₅C₅H₅)Mn(CO)(NO)P(*p*-C₆H₄-OCH₃) [(+)-IIIf]
- ▲: (+) $_{579}$ -C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)P(*p*-C₆H₄-OCH₃)₃ [(+)-IIIIf].

TABELLE 5

EXTREMWERTE UND NULLDURCHGÄNGE IN DEN CD-SPEKTREN^b DER KOMPLEXE (+)-I (2×10^{-3} m THF-LÖSUNG), (+)-II (4×10^{-3} m TOLUOL-LÖSUNG) UND (+)-III (4×10^{-3} m TOLUOL-LÖSUNG)^c BEI 5°C : $[\theta]_{\lambda}^{\circ}$ -WERTE IN $\text{grad} \times 1 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$; λ -WERTE IN nm

λ	θ^d												
Ia		Ib		Ic		Id		Ie		If		Ig	
466	+2.65	465	+4.59	480	+2.32	470	+13.52	470	+2.40	468	+3.57	464	+2.76
416	0	414	0	423	0	419	0	418	0	416	0	425	0
375 ^a	-1.26	380 ^a	-2.67	390 ^a	-1.19	385	-14.28	390 ^a	-1.42	380 ^a	-3.05	400	-2.59
344	-2.97	342	-4.24	350	-2.20	360	-12.30	350	-2.33	362	-3.28		
321	-1.71	317	-1.95	330	-1.19								
303	-3.42	311	-2.29	323	-1.38			330 ^a	-1.30				
289	0	301	0	311	0	340	0	311	0	336	0	368	0
												349	+1.80
IIa		IIb		IIc		IIId		IIe		IIIf		IIg	
482	+0.63	473	+0.47	475	+1.48	479	+0.58	476	+1.08	476	+1.39	455	+0.40
441	0	442	0	441	0	447	0	440	0	441	0	416	0
390 ^a	-0.64	380 ^a	-0.75	380 ^a	-2.02	380 ^a	-1.44	380 ^a	-1.44	380 ^a	-1.87	370 ^a	-0.75
324	-2.96	325	-2.67	325	-9.06	343	-1.36	336	-4.14	331	-6.41	342	-0.99
298	0	307	0	312	0	321	0	323	0	320	0	331	0
IIIa		IIIb		IIIc		IIId		IIIe		IIIIf		IIIg	
440	+1.30	440	+2.47	441	+4.97	442	+2.95	441	+1.79	443	+5.41	443	+1.59
410	0	407	0	407	0	408	0	408	0	406	0	406	0
						370 ^a	-7.50			365 ^a	-10.00	365 ^a	-3.15
360	-4.40	355	-6.49	350	-10.74	350	-7.90	351	-4.35	346	-11.65	348	-3.35
317	0	313	0	314	0	317	0	314	0	313	0	332	0

^a Schulter. ^b Gerät Roussel-Jouan-Dichrographe CD 185. ^c Relative Intensitäten bei den Komplexen (+)-III mit elektronenschiebenden Substituenten gegen kürzere Wellenlängen wegen Racemisierung abnehmend. ^d Alle θ -Angaben $[\theta]_{\lambda}^{\circ} \times 10^{-3}$.

TABELLE 6

Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{25a}$ der optisch aktiven Komplexe I (THF-Lösung; 2 mg/ml), II, III und IV (Toluol-Lösung; 2 mg/ml) bei 25°C

	λ				λ		
	436	546	579		436	546	579
(+)-Ia	-391°	+130°	+84°	(+)-IIa	-198°	+48°	+36°
(+)-Ib	-817°	+346°	+186°	(+)-IIb	-510°	+120°	+87°
(-)-Ib	+535°	-200°	-116°	(-)-IIb	+334°	-71°	-54°
(+)-Ic	-577°	+288°	+173°	(+)-IIc	-485°	+123°	+80°
(+)-Id	-934°	+382°	+235°	(+)-IId	-305°	+87°	+61°
(+)-Ie	-1309°	+502°	+262°	(+)-IIe	-536°	+154°	+73°
(-)-Ie	+1425°	-509°	-282°	(-)-IIe	+584°	-157°	-106°
(+)-If	-492°	+204°	+136°	(+)-IIf	-148°	+39°	+30°
(+)-Ig	-391°	+134°	+74°	(+)-IIg	-95°	+23°	+17°

	λ				λ		
	436	546	579		436	546	579
(+)-IIIa	-915°	+261°	+164°	(+)-IVa	-1350°	+210°	+260°
(+)-IIIb	-1400°	+359°	+177°	(+)-IVb	-2365°	+441°	+500°
(-)-IIIb	+917°	-207°	-110°	(-)-IVb	+1548°	-255°	-312°
(+)-IIIc	-1297°	+238°	+108°	(+)-IVc	-1880°	+280°	+220°
(+)-IIId	-1100°	+120°	+90°	(+)-IVd	-1650°	+240°	+285°
(+)-IIIe	-1166°	+286°	+194°	(+)-IVe	-2352°	+801°	+470°
(-)-IIIe	+1009°	-248°	-188°	(-)-IVe	+1671°	-597°	-448°
(+)-IIIf	-615°	+90°	+75°	(+)-IVf	-759°	+154°	+110°
(+)-IIIg	-394°	+48°	+39°	(+)-IVg	-612°	+96°	+150°

^a Geräte: Perkin-Elmer Polarimeter 141 M und 241.

Polarimetrische Kinetik

Die Salze I und die Cyclopentadien-Verbindungen II sind konfigurationsstabil; ihre Drehwerte (Tabelle 6) verändern sich in Lösung nicht. Dagegen racemisieren bzw. epimerisieren die Benzoyl-Verbindungen III und die Ester IV in Lösung. Ihre Drehwerte (Tabelle 6) fallen als Funktion der Zeit exponentiell ab. Die Racemisierung der Benzoyl-Verbindungen IIIa-f wurde in Toluol-Lösung im Temperaturbereich 0-45°C in Schritten von 5°C polarimetrisch verfolgt. Die N(CH₃)₂-Verbindung IIIg konnte nicht in die Messreihe eingeschlossen werden, da sie sich bei höheren Temperaturen zersetzt. Die Auswertung der Kurven erfolgte wie in Lit. [2, 5 und 15] beschrieben.

In Tabelle 7, 1. Hälfte, sind für die Komplexe IIIa-f die Geschwindigkeitskonstanten k für die nach 1. Ordnung verlaufende Annäherung an das Racemisierungsgleichgewicht und die entsprechenden Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ wiedergegeben. Tabelle 7, 2. Hälfte, enthält die Aktivierungsparameter, berechnet mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{rac} für die Umwandlung der Enantiomeren ineinander bei 20°C. Dabei besteht zwischen k_{rac} und k die Beziehung $2 k_{\text{rac}} = k$ [16].

Tabelle 7 zeigt, dass die Halbwertszeiten für die Racemisierung der Komplexe III bei Einführung elektronenschiebender Substituenten Y in den Phosphinliganden stark ansteigen. Die Halbwertszeiten nehmen bei 20°C von 5.9 Minuten

TABELLE 7

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN, HALBVERTSZEITEN UND AKTIVIERUNGSPARAMETER ^a FÜR DIE RACEMISIERUNG DER KOMPLEXE IIIa-f IN TOLUOL-LÖSUNG BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN UND EINER KONZENTRATION VON 3.8 BIS 3.9 X 10⁻³ mol/l.

	T (°C)										E _A	ΔH [‡]	ΔG [‡]	ΔS [‡]			
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45							
IIIa	k X 10 ⁴ (sec ⁻¹)	0.621	1.54	3.64	8.42	19.6							26.2	25.6	20.8	16.3	
	τ _{1/2} (min)	186	75.1	32.0	14.0	5.9											
IIIb	k X 10 ⁴ (sec ⁻¹)		0.422	1.02	2.08	4.59	9.90	22.6						26.5	25.9	21.6	14.6
	τ _{1/2} (min)		273	114	55.6	25.2	11.8	5.1									
IIIc	k X 10 ⁴ (sec ⁻¹)		0.277	0.680	1.48	3.40	8.05	17.0						27.7	27.1	21.8	18.2
	τ _{1/2} (min)		417	183	77.9	34.0	14.4	6.8									
IIId	k X 10 ⁴ (sec ⁻¹)			0.632	1.37	3.00	6.61	14.8	32.5					28.7	28.1	22.3	19.6
	τ _{1/2} (min)			183	84.5	38.4	17.5	7.8	3.6								
IIIe	k X 10 ⁴ (sec ⁻¹)			0.308	0.765	1.96	4.32	9.73	22.9					30.2	29.6	22.7	23.7
	τ _{1/2} (min)			375	151	58.9	26.7	11.9	5.1								
IIIf	k X 10 ⁴ (sec ⁻¹)				0.343	0.869	1.84	4.35	9.46	19.4				31.1	30.5	23.1	25.2
	τ _{1/2} (min)				337	137	62.7	26.5	12.2	6.1							

^a E_A, ΔH[‡], ΔG[‡] in kcal/mol; ΔS[‡] in cal/grad X mol.

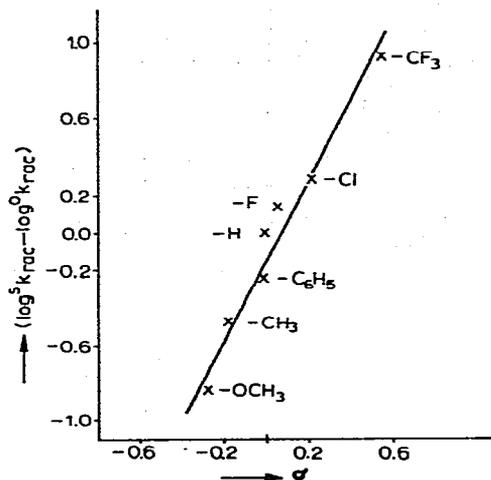


Fig. 2. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung der Komplexe IIIa-f mit den σ -Konstanten der Substituenten.

für die CF_3 -Verbindung IIIa bis auf 337 Minuten für die OCH_3 -Verbindung IIIg zu. Die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindung IIIg ist bei Raumtemperatur praktisch konfigurationsstabil.

p-Substituenten Y im $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden wirken sich damit auf die Racemisierungsgeschwindigkeit der optisch aktiven Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})(\text{NO})\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Y})_3$, wie zu erwarten, genau umgekehrt aus wie *p*-Substituenten X im Benzoyl-Rest, auf der anderen Seite der zu spaltenden Mn-P-Bindung [5].

Hammett-Korrelation

Die Differenz $\log^s k_{\text{rac}} - \log^0 k_{\text{rac}}$ ($^s k_{\text{rac}}$ = Geschwindigkeitskonstanten für die Racemisierung der substituierten Verbindungen; $^0 k_{\text{rac}}$ = Geschwindigkeitskonstante für die Racemisierung der unsubstituierten Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [5]) ist nach Hammett [17,18] den Konstanten der *para*-Substituenten Y proportional (Fig. 2). Die Reaktionskonstante ρ ergibt sich zu +2.14. Ähnlich wie bei den Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [5], wirken sich die verschiedenen *p*-Substituenten in den Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_5\text{-Y})_3$ (IIIa-g) im Gegensatz zu den IR- und ^1H -NMR-Spektren (Tabellen 1-4) auf die Racemisierung der optisch aktiven Komplexe sehr stark aus. Die Geschwindigkeitskonstanten differieren um mehrere Zehnerpotenzen (Tabelle 7).

Experimenteller Teil

Zur Darstellung und Handhabung der beschriebenen Komplexe sind wasserfreie Lösungsmittel und Stickstoffschutz erforderlich. Die analytischen Daten der neuen Verbindungen finden sich in Tabelle 8.

Die Phosphine $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Y})_3$ wurden wie beschrieben durch Umsetzung von PCl_3 mit den aus $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-Y}$ erhaltenen Grignard-Verbindungen dargestellt [19-22]. Das neue $\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)_3$ sublimiert im Hochvakuum bei

TABELLE 8

ANALYSENERWERTE DER VERBINDUNGEN Ia-g, IIa-g, IIIa-g UND IVe [GEF. (BER.) %]

Verb. C	H	N	Verb. C	H	N	Verb. C	H	N			
Ia ^a	44.04 (44.33)	2.76 (2.34)	1.97 (1.92)	IIa	55.15 (54.94)	3.36 (3.07)	1.82 (1.94)	IIIa	54.84 (54.94)	3.33 (3.07)	2.19 (1.94)
Ib ^a	45.30 (45.70)	2.89 (2.72)	2.42 (2.22)	IIb	56.88 (58.02)	3.86 (3.57)	2.12 (2.26)	IIIb	57.14 (58.02)	3.81 (3.57)	2.42 (2.26)
Ic ^a	48.93 (49.58)	3.08 (2.95)	2.22 (2.41)	IIc	63.17 (63.06)	3.84 (3.88)	2.42 (2.45)	IIIc	62.82 (63.06)	3.89 (3.88)	2.54 (2.45)
Id ^a	65.95 (66.76)	4.26 (4.27)	1.83 (1.85)	IId	77.17 (77.31)	4.79 (5.00)	1.96 (1.88)	IIId	76.95 (77.31)	5.13 (5.00)	2.05 (1.88)
Ie ^a	57.17 (56.97)	4.93 (4.60)	2.35 (2.46)	IIe	71.16 (70.84)	5.70 (5.58)	2.58 (2.50)	IIIE	70.69 (70.84)	5.50 (5.58)	2.48 (2.50)
If ^a	52.28 (52.59)	4.44 (4.25)	2.18 (2.27)	IIIf	65.21 (65.24)	5.43 (5.14)	2.36 (2.31)	IIIf	65.11 (65.24)	5.40 (5.14)	2.27 (2.31)
Ig ^a	55.60 (54.88)	5.35 (5.38)	8.21 (8.54)	IIg	67.75 (67.39)	5.12 (5.50)	8.62 (8.37)	IIIg	68.61 (67.39)	5.23 (5.50)	8.76 (8.73)
(+)Ie ^b	51.55 (51.69)	4.32 (4.18)	2.38 (2.23)	(+)IVe	69.71 (69.69)	7.07 (7.11)	2.11 (2.20)				

^a [BF₄]-Salz. ^b [PF₆]-Salz.

80-100°C. Ausbeute 55% d.Th. Schmelzpunkt 75°C. (Gef.: C, 53.85; H, 2.56; Molgew. (massenspektrometrisch), 466. C₂₁H₁₂F₉P ber.: C, 54.07; H, 2.59%; Molgew., 466.1.)

Darstellung von [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(p-C₆H₄-Y)₃] [X] (Ia-g)

1 mmol [C₅H₅Mn(CO)₂(NO)] [PF₆] [6] bzw. -[BF₄] [7] und 1.02 mmol des betreffenden Triarylphosphins, P(p-C₆H₄-Y)₃, werden in 10 ml Aceton miteinander umgesetzt. Das Einsetzen der Reaktion ist an der CO-Entwicklung und der allmählichen Farbänderung des Reaktionsgemisches von gelb nach rot zu erkennen. Bei den Phosphinen mit elektronenschiebenden p-Substituenten erfolgt die Reaktion bereits bei Raumtemperatur und ist nach einer halben Stunde beendet. Zur Umsetzung der Phosphine mit elektronenziehenden Substituenten wird eineinhalb Stunden auf 40-50°C erhitzt. Nach Beendigung der CO-Entwicklung zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt den festen Rückstand mehrmals mit wenig Methylchlorid auf. Nach der Filtration fällt und wäscht man mit Hexan.

Die Salze Ia-g sind gelb bis gelborange gefärbt und im festen Zustand luftstabil. Sie schmelzen zwischen 160 und 200°C unter Zersetzung. Die Ausbeuten liegen in allen Fällen über 90% d.Th. Nach Chromatographie an Sephadex LH-20/Methylchlorid und anschließender Kristallisation aus Methylchlorid/Hexan erhält man die Verbindung analysenrein.

Darstellung von (exo-C₆H₅)C₅H₅Mn(CO)(NO)P(p-C₆H₄-Y)₃ (IIa-g) und C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)P(p-C₆H₄-Y)₃ (IIIa-g)

Zu 1 mmol [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(p-C₆H₄-Y)₃] [X] (Ia-g) in 80 ml THF wird bei -78°C 1 mmol LiC₆H₅ in 10 ml Äther langsam zugetropft. Die Farbe der

Suspension geht dabei von gelb nach tiefrot über. Das Reaktionsgemisch wird so lange gerührt, bis kein Komplexsalz mehr ungelöst vorliegt. Dann wird das THF bei Raumtemperatur abgezogen, der Rückstand in 10 ml Toluol gelöst und auf eine mit Silicagel/Toluol beschickte Säule aufgetragen. Mit Toluol wird zunächst die Zone der gelben bis gelborangen Ringadditionsprodukte IIa-g eluiert. Dann folgt mit Toluol/Äther (10/1) die Zone der roten bis braunroten Benzoylverbindungen IIIa-g. Aus Toluol mit Pentan überschichtet, werden bei -30°C IIa-g und IIIa-g kristallin und analysenrein erhalten (Tabelle 8). Die Ausbeuten liegen zwischen 30 bis 35% d.Th. bei den Ringadditionsprodukten und 35 bis 40% d.Th. bei den Carbonyladditionsverbindungen.

Die Verbindungen IIa-g sind relativ luftstabile Substanzen. Sie schmelzen unter Zersetzung zwischen 120 und 130°C . Die Verbindungen IIIa-g sind weniger luftstabil. Ihre Schmelzpunkte unter Zersetzung liegen zwischen 110 und 140°C . Verbindung IIIg schmilzt unter Zersetzung bei 165°C .

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Y})_3$ (IVa-g)

3.5 mmol $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Y})_3][\text{X}]$ (Ia-g) werden mit 60 ml THF versetzt und auf -25°C abgekühlt. Unter gutem Rühren lässt man 3.55 mmol Natriummentholat, $\text{NaOC}_{10}\text{H}_{19}$, in 30 ml THF gelöst, langsam zutropfen. Dabei geht die Farbe des Reaktionsgemisches allmählich von gelb nach dunkelrot über. Die Reaktion ist bei -25°C in etwa einer halben Stunde beendet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 30 ml Toluol von -25°C aufgelöst und die entstandene Lösung bei -25°C über eine Fritte mit 2 cm MgSO_4 oder Na_2SO_4 filtriert. Dann wird das Toluol abgezogen. Das Lösen in Toluol und die Filtration über MgSO_4 oder Na_2SO_4 wird einmal wiederholt. Schliesslich wird das Filtrat so weit eingeeengt, dass bei tiefen Temperaturen auf Zusatz von Pentan der grösste Teil des betreffenden Menthylesters IVa-g auskristallisiert. Die Ausbeuten an den rot bis rotbraun gefärbten luftempfindlichen Menthylestern liegen zwischen 65 und 75% d.Th.

Trennung der Diastereomeregemische IVa-g

Zur Trennung von etwa 2 g eines Diastereomeregemisches IVa-g in (+)-IVa-g und (–)-IVa-g wird in möglichst wenig Toluol gelöst. Dann gibt man so viel Toluol und anschliessend Pentan zu, bis das Verhältnis Toluol/Pentan dem in Tabelle 9 für das betreffende Diastereomeregemisch angegebenen Wert entspricht und lässt unter den angegebenen Bedingungen auskristallisieren. Das Kristallisat, das das schwerer lösliche, in allen Fällen (+)₅₇₉-drehende Diastereomere angereichert enthält, wird mit Hilfe einer Kühlfritte abgetrennt und mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur eine Fraktion, in der das leichter lösliche (–)₅₇₉-drehende Diastereomere angereichert ist.

Zur Vervollständigung der Diastereomereentrennung wird das schwerer lösliche Diastereomere bei tiefer Temperatur in wenig Toluol gelöst und unter den in Tabelle 9 angegebenen Bedingungen mit so viel Pentan versetzt, dass sich die Lösung gerade trübt. Nach einiger Zeit wird das auskristallisierte Produkt filtriert und mit wenig Pentan gewaschen. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis der Drehwert des schwerer löslichen Diastereomeren nicht mehr merklich grösser wird. Es sind mindestens 5-6 Operationen der genannten Art er-

TABELLE 9

LÖSUNGSMITTELGEMISCH, KRISTALLISATIONSTEMPERATUR UND KRISTALLISATIONSZEIT FÜR DIE TRENnung VON JE 2 g DER DIASTEREOMERENGEMISCHE IVa-g

Gemisch	Lösungsmittelgemisch Toluol/Pentan in ml	Kristallisations- temperatur T in °C	Kristallisations- zeit t in Stunden
IVa	1/100	-78	5
IVb	1/60	-78	5
IVc	2/80	-30	5
IVd	10/20	0	2
IVe	2/40	0	10
IVf	15/30	+20	5
IVg	15/30	+20	5

forderlich, nach denen die Ausbeute noch etwa 30-35% d.Th. beträgt.

Die das leichter lösliche Diastereomere angereichert enthaltende Fraktion wird bei tiefer Temperatur in wenig Toluol gelöst und mit so viel Pentan versetzt, dass noch kein Niederschlag entsteht. Dann lässt man unter den in Tabelle 9 angegebenen Bedingungen stehen und trennt anschliessend das Kristalliat ab. Diese Operation zur Abtrennung des schwerer löslichen Diastereomeren wird so oft wiederholt bis der Drehwert des in Lösung verbleibenden leichter löslichen, in allen Fällen ($-$)₅₇₉-drehenden Isomeren, nicht mehr nennenswert steigt. Nach etwa 5 Trennschritten beträgt die Ausbeute noch etwa 30% d.Th.

Darstellung von (+)₅₇₉- bzw. (-)₅₇₉-[C₅H₅Mn(CO)(NO)P(p-C₆H₄-Y)₃][PF₆]
(*(+)-Ia-g bzw. (-)-Ib,e*)

1 mmol (+)-IVa-g bzw. (-)-IVb,e wird bei -20°C in 50 ml Toluol gelöst. Bei Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff fallen die optisch aktiven Salze [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(p-C₆H₄-Y)₃]Cl in Form gelber Kristalle aus. Nach diesem Reaktionsschritt können alle Operationen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Salze werden abfiltriert und zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen werden sie in Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit einer wässrigen Lösung von NH₄PF₆ versetzt. Dabei fallen die wasserunlöslichen Hexafluorophosphate aus. Die Salze (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉-C₅H₅Mn(CO)(NO)-P(p-C₆H₄-C₆H₅)₃]Cl, die sich in Wasser nicht lösen, werden in wässrigem Toluol suspendiert und unter gutem Rühren mit NH₄PF₆-Lösung in die wasserunlöslichen Hexafluorophosphate übergeführt. Zur Reinigung werden die Salze in Methylenchlorid gelöst, filtriert und mit Hexan gefällt und gewaschen. Die Ausbeute, bezogen auf die eingesetzten optisch aktiven Mentylester, ist in allen Fällen grösser als 70% d.Th.

Darstellung von (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉-(exo-C₆H₅)C₅H₅Mn(CO)(NO)P(p-C₆H₄-Y)₃
(*(+)-IIa-g und (-)-IIb,e*) sowie von (+)₅₇₉- und (-)₅₇₉-C₅H₅Mn(COC₆H₅)(NO)-P(p-C₆H₄-Y)₃ (*(+)-IIIa-g und (-)-IIIb,e*)

Zu 1 g (etwa 1.5-1.8 mmol) (+)-Ia-g bzw. (-)-Ib,e in 100 ml THF werden bei -78°C unter gutem Rühren 1.6-2.0 mmol LiC₆H₅ in etwa 10 ml Äther langsam zugetropft. Die Farbe der Suspension schlägt bald nach tiefrot um. Das

Reaktionsgemisch wird so lange gerührt, bis kein Komplexsalz mehr ungelöst vorliegt (etwa 30-60 Minuten). Dann wird das THF am Hochvakuum bei -10°C abgezogen, der Rückstand mit Toluol aufgenommen und mit Hilfe einer Kühlfritte über 1 cm MgSO_4 filtriert. Zur Chromatographie wird die Lösung am Hochvakuum rasch bei -10°C auf ca. 10 ml eingengt und auf eine Säule aufgetragen, die mit Kieselgel/Toluol beschickt und auf -25°C temperiert ist.

Die zur Entwicklung des Chromatogramms verwendeten Lösungsmittel werden vorher auf -25°C gekühlt. Mit Toluol wird zuerst die Zone der gelben bis gelborangen Verbindungen IIa-g eluiert, deren Aufarbeitung bei Raumtemperatur erfolgen kann. Dann folgt mit Toluol/Äther (10/1) nach einer wenig intensiven dunkelbraunen Zone die rote Zone der Verbindungen IIIa-g.

Das bei -78°C aufgefangene Eluat der Carbonyladditionsverbindungen IIIa-g wird bei -10°C rasch am Hochvakuum auf ca. 10 ml eingengt. Dann werden die Verbindungen mit Pentan bei -78°C ausgefällt. Mithilfe einer Tauchfritte wird bei -78°C filtriert und mit auf -78°C gekühltem Pentan zur Entfernung des anhaftenden Toluols gewaschen. Das anfallende braune Pulver wird bei -10°C im Vakuum getrocknet.

Darstellung von $(+)\text{-}_{5,7,9}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3)_3$ ((+)-III f) durch Ligandensubstitution [4]

Man lässt 1 mmol $(+)\text{-}_{5,7,9}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [5] ($[\alpha]_{546}^{25} = +223^{\circ}$; $[\alpha]_{436}^{25} = -1385^{\circ}$; Toluol; 2 mg/ml) und 5 mmol $\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_3$ unter Stickstoffschutz in 10 ml Toluol bei 20°C 50 Minuten lang ($\tau_{1/2}$ für die Racemisierung der Ausgangssubstanz bei 20°C) reagieren. Zur Chromatographie bringt man die rote Lösung auf eine mit Kieselgel/Toluol beschickte Säule, die auf -25°C temperiert ist.

Zunächst wird mit reinem Toluol der Phosphinüberschuss eluiert. Dann erhält man zu etwa gleichen Teilen als erste Zone (Toluol/Äther: 20/1) das unveränderte Ausgangsmaterial und als zweite Zone (Toluol/Äther: 10/1) das optisch aktive Substitutionsprodukt $(+)\text{-}_{5,7,9}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_3$ ($[\alpha]_{546}^{25} = +125^{\circ}$; $[\alpha]_{436}^{25} = -780^{\circ}$; Toluol; 2 mg/ml). Als Ausgangssubstanz kann neben $(+)\text{-}_{5,7,9}\text{-}$ und $(-)\text{-}_{5,7,9}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auch $(+)\text{-}_{5,7,9}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{NO})\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-F})_3$ ((+)-III c) benutzt werden. Auch die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindung (+)-III g ist auf diese Weise darstellbar.

Kinetische Messungen

Die Änderung der Drehwerte in stickstoffgesättigtem UVASOL Toluol der Fa. E. Merck, Darmstadt, wurde mit einem Polarimeter Modell 141 M der Fa. Perkin-Elmer gemessen und mit einem angeschlossenen Kompensationsschreiber der Fa. Metrawatt, Modell Servogor S 100 bei einer Eingangsspannung von 1 bis 2 mV aufgezeichnet. Die Konzentration der Messlösungen lag in allen Fällen zwischen 3.8 und 3.9×10^{-3} mol l^{-1} , entsprechend etwa 2 mg Komplex pro 1 ml Toluol. Die bei 436 nm gemessenen maximalen Drehwerte (Anfangsdrehwerte) betragen $0.2\text{-}0.4^{\circ}$.

Die Küvetten wurden mit Hilfe eines Haake-Thermostaten Modell R 20 bzw. eines Ultra-Kryostaten Modell UK 75 DL der Fa. Messgeräte-Werk Lauda, Dr. R. Wobster KG thermostatisiert. Die Messtemperatur wurde aus der Eingangs- und Ausgangstemperatur der Thermostatenflüssigkeit an der Küvette

ermittelt und ununterbrochen mit geeichten Feinthermometern kontrolliert. Die Abweichungen während der Messung betragen höchstens $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Die kinetischen Daten wurden aus mindestens drei Messungen bei gleichen Bedingungen ermittelt. Dabei war die maximale Abweichung nicht grösser als $\pm 3\%$.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 H. Brunner und G. Wallner, Chem. Ber., im Druck.
- 2 H. Brunner und H.-D. Schindler, Chem. Ber., 104 (1971) 2467.
- 3 H. Brunner und H.-D. Schindler, Z. Naturforsch. Sect. B, 28 (1971) 1220.
- 4 H. Brunner, J.A. Aclasis, M. Langer und W. Steger, Angew. Chem., 86 (1974) 864; Angew. Chem. Intern. Ed., 13 (1974) 810.
- 5 H. Brunner und M. Langer, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 223.
- 6 J.J. Eisch und R.B. King, Organometallic Syntheses, Vol. I, Academic Press, New York, 1965, S. 118.
- 7 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisov, N.E. Kolobova und L.L. Krasnoslobodskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1970) 860.
- 8 H. Brunner, Z. Anorg. Allg. Chem., 368 (1969) 120.
- 9 H. Brunner und H.-D. Schindler, J. Organometal. Chem., 19 (1969) 135.
- 10 R.B. King und A. Efraty, Inorg. Chem., 8 (1969) 2374.
- 11 R.A. James und J.A. McCleverty, J. Chem. Soc. A, (1970) 850.
- 12 H. Brunner und H.-D. Schindler, J. Organometal. Chem., 24 (1970) C7.
- 13 H. Brunner und M. Langer, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 221.
- 14 H. Günther, Angew. Chem., 84 (1972) 907; Angew. Chem. Int.Ed., 11 (1972) 861.
- 15 H. Brunner und W.A. Herrmann, Chem. Ber., 106 (1973) 632.
- 16 A.A. Frost und R.A. Pearson: Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 17 L.P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc., 59 (1937) 96.
- 18 H.H. Jaffe, Chem. Rev., 53 (1953) 191.
- 19 G.P. Schiemenz, Chem. Ber., 98 (1965) 65.
- 20 H. Goetz und D. Probst, Ann. Chem., 715 (1968) 1.
- 21 G.P. Schiemenz, Chem. Ber., 99 (1966) 508.
- 22 D.E. Worrall, J. Amer. Chem. Soc., 52 (1930) 2933.