

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XLII⁺. Stereochemie des Phosphinaustauschs in $(+)_578\text{-RC}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)-}$
 $(\text{COC}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

Henri Brunner* und Wolfgang Steger

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
 D-8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. August 1976)

Summary

In the reaction of $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)(COC}_6\text{H}_5)_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ $\text{R} = \text{H, CH}_3$
 with $\text{L} = \text{P(4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3, \text{P(n-C}_4\text{H}_9)_3, \text{P(OC}_2\text{H}_5)_3, \text{CNC}_6\text{H}_{11}, \text{CO}$
 the complexes $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)(COC}_6\text{H}_5)_3\text{L}$ are formed. Using $(+)_578\text{-R-}$
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)(COC}_6\text{H}_5)_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ the substitution products are
 optically active. The reaction cycle in scheme B demonstrates
 that the exchange of $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ for L occurs with retention
 of configuration at the manganese atom.

Zusammenfassung

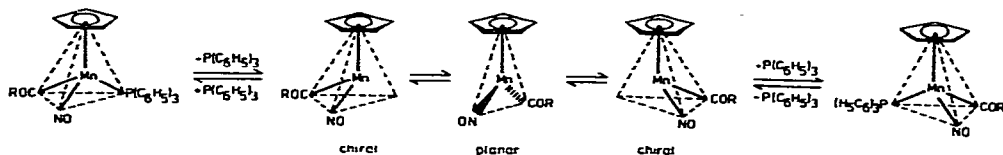
Bei der Umsetzung von $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn(NO)(COC}_6\text{H}_5)_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ $\text{R} = \text{H, CH}_3$
 mit $\text{L} = \text{P(4-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3, \text{P(n-C}_4\text{H}_9)_3, \text{P(OC}_2\text{H}_5)_3, \text{CNC}_6\text{H}_{11}, \text{CO}$

*XLI. Mitteilung siehe Ref. 1.

entstehen die Komplexe $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)L$. Bei Verwendung von $(+)\text{-}_{578}\text{-}RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)P(C_6H_5)_3$ sind die Substitutionsprodukte optisch aktiv. Der Reaktionszyklus in Schema B beweist, daß der Austausch von $P(C_6H_5)_3$ gegen L unter Retention der Konfiguration am Manganatom erfolgt.

Einleitung

Die Racemisierung von $(+)\text{-}_{578}\text{-}$ und $(-)\text{-}_{578}\text{-}C_5H_5Mn(NO)(COOCH_3)P(C_6H_5)_3$ in Benzol- bzw. Toluollösung verläuft nach 1. Ordnung in Bezug auf die Komplexkonzentration [2]. Sie ist unabhängig gegenüber Zusatz von Triphenylphosphin, obwohl während der Reaktion ein Austausch des $P(C_6H_5)_3$ -Liganden gegen zugesetztes $P(C_6D_5)_3$ erfolgt [3]. Im Gegensatz zu den Estern erwies sich die Racemisierung der Benzoylverbindungen $(+)\text{-}_{578}\text{-}$ und $(-)\text{-}_{578}\text{-}C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)P(C_6H_5)_3$ als konzentrationsabhängig [4]. Sie ist in verdünnten Lösungen geringfügig schneller als in konzentrierten. Ferner wird sie durch Zusatz von Triphenylphosphin verlangsamt [4]. Zur Deutung dieser Konzentrations- und Triphenylphosphinabhängigkeit wurde ein Dissoziationsmechanismus unter Einschluß chiraler Zwischenstufen vorgeschlagen:

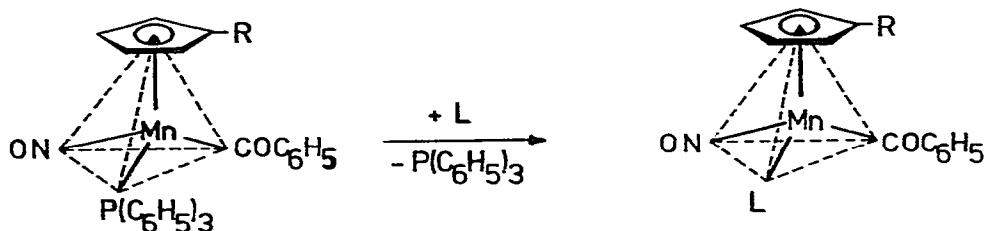


Wie bereits kurz berichtet, konnte die Annahme der chiralen Zwischenstufe durch kinetische und stereochemische Argumente gestützt werden [5]. In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe von Reaktionszyklen bewiesen, daß die Substitution der Phosphin-Liganden in den Komplexen $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)PR_3$ unter Retention der Konfiguration am Mn-Atom erfolgt.

Darstellung der Komplexe II - VI

Die Liganden L [$P(4-C_6H_4OCH_3)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $P(n-C_4H_9)_3$, CNC_6H_{11}] werden in fünf- bis zehnfachem Überschuß der Toluollösung von $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)P(C_6H_5)_3$ R=H Ia und R=CH₃ Ib zugesetzt. Die Reaktionslösung wird nach zehn Halbwertszeiten der jeweiligen Ausgangsverbindung [$\tau_{1/2}$ (Ia) = 10.5 min/25°C; $\tau_{1/2}$ (Ib) = 13.5 min/25°C] bei 25°C chromatographisch an SiO₂/Toluol aufgearbeitet. Nach dem Auswaschen des Überschusses an zugesetztem Liganden und des entstandenen Triphenylphosphins werden jeweils zwei Zonen eluiert, von denen die erste eine geringe Menge nicht umgesetzten Ausgangsmaterials und die zweite den jeweils durch Austausch dargestellten Komplex enthält (Schema A).

Schema A



L =

$F(C_6H_5)_3$	$P(4-C_6H_4OCH_3)_3$	$F(n-C_4H_9)_3$	$P(OC_2H_5)_3$	CNC_6H_{11}	CO
I	II	III	IV	V	VI
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa
Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb

Ia-VIa: R = H; Ib-VIb: R = CH₃

Bei der Einwirkung von 150 atm CO-Druck auf eine Lösung von $RC_5H_4Mn(NO)(CO)(C_6H_5)P(C_6H_5)_3$ in Toluol wird das Triphenylphosphin durch CO substituiert (Schema A).

Die Verbindungen IIa - VIa mit unsubstituiertem C_5H_5 -Ring lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels aus Pentan auskristallisieren. Die Methylcyclopentadienylverbindungen IIb - VIb fallen in der Regel als Öle an. Die Komplexe IIIb - Vb wurden auch auf anderem Wege dargestellt. Ausgehend von $[CH_3C_5H_4Mn(NO)(CO)_2]PF_6$ wurde eine CO-Gruppe durch $L = P(OC_2H_5)_3$, $P(n-C_4H_9)_3$ bzw. CNC_6H_{11} ersetzt. Anschließende Addition von LiC_6H_5 führte neben Ringadditionsprodukten zu den auch durch Ligandenaustausch erhaltenen Benzoyl-Komplexen IIIb - Vb [4-6].

Konfigurationsstabilität der optisch aktiven Komplexe II - VI

Geht man bei den Reaktionen in Schema A von $(+)_{578}RC_5H_4Mn(NO)(CO)(C_6H_5)P(C_6H_5)_3$ I aus, so entstehen die Komplexe II - VI in optisch aktiver Form. Die Drehwerte der Ausgangskomplexe Ia und Ib, der durch Austausch nach jeweils 3 Halbwertszeiten von Ia und Ib erhaltenen Komplexe IIa - VIa und IIb - VIb und des

zurückgewonnenen Ausgangsmaterials I sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Die neuen optisch aktiven Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Konfigurationsstabilität in Lösung polarimetrisch untersucht. Dabei ergab sich, daß die Komplexe III - VI konfigurationsstabil sind; ihre Drehwerte ändern sich auch in Lösung nicht. IIa und IIb dagegen racemisieren in Lösung mit gegenüber Ia und Ib verminderter Geschwindigkeit, wie es dem elektronischen Einfluß der p-OCH₃-Gruppe entspricht [4,6]. Die Halbwertszeiten für die Racemisierung in Toluollösung betragen $\tau_{1/2}$ (IIa) = 168.5 min/20°C und $\tau_{1/2}$ (IIb) = 173 min/20°C. Ebenso wurde für die optisch aktiven Verbindungen C₅H₅Mn(NO)(COC₆H₅)PN mit PN = (S)-(+)₅₇₈-(C₆H₅)₂PN(CH₃)CH(CH₃)(C₆H₅) in Toluollösung durch polarimetrische Kinetik ein Drehwertsabfall nach 1. Ordnung mit der Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 19$ min/25°C für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht festgestellt [7]. Ligandenaustauschexperimente beweisen, daß die Konfigurationsänderung am Mn-Atom über eine Dissoziation des PN-Liganden erfolgt [7].

Eine Erklärung für die unterschiedliche Konfigurationsstabilität der Komplexe I - VI liefern Untersuchungen über das Austauschverhalten von verschiedenen Phosphinen in Ni(0)-Komplexen [8-10]. Danach sind nicht so sehr die elektronischen als vielmehr die sterischen Gegebenheiten der Phosphine - ausgedrückt in ihrem Ligandenkegelwinkel - entscheidend für ihr Austausch- bzw. Konkurrenzverhalten. Ein großer Ligandenkegelwinkel führt zu Komplexen mit leichter Austauschbarkeit der Liganden, ein kleiner zu gegenüber Ligandenaustausch stabilen Komplexen. Triphenylphosphin, 4-substituierte Triarylphosphine und PN besitzen große Ligandenkegelwinkel; P(n-C₄H₉)₃, P(OC₂H₅)₃,

Tabelle 1

Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ der Komplexe $C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)_2$ I Ia - VIa
(Toluol-Lösung; 2 mg/ml; Perkin-Elmer Polarimeter 241)

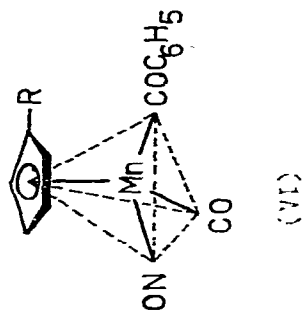
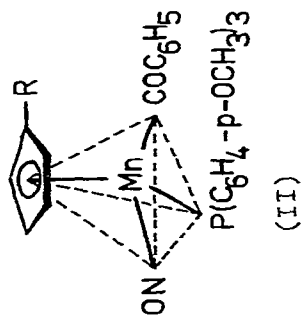
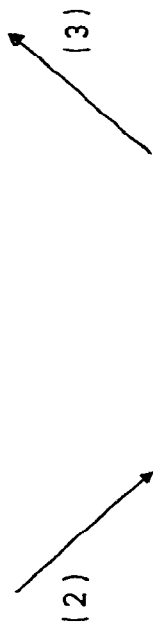
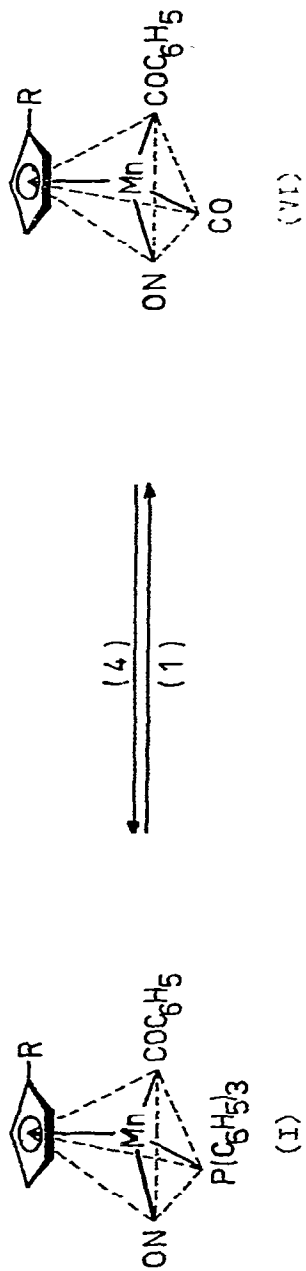
Komplex	λ [nm]	Ausgangs- verbindung (+)Ia	durch Aus- tausch erhal- tener Komplex	zurückgewonnenes Ausgangsmaterial (+)Ia
IIa	578	+ 163°	+ 51°	+ 154°
	546	+ 256°	+ 132°	+ 212°
	436	- 1680°	- 815°	- 1620°
IIIa	578	+ 110°	- 165°	+ 76°
	546	+ 180°	- 115°	+ 135°
	436	- 1120°	+ 265°	- 900°
IVa	578	+ 110°	- 90°	+ 100°
	546	+ 180°	+ 10°	+ 160°
	436	- 1120°	- 210°	- 1080°
Va	578	+ 110°	- 160°	+ 60°
	546	+ 180°	- 15°	+ 110°
	436	- 1120°	+ 170°	- 620°
VIa	578	+ 163°	- 120°	+ 140°
	546	+ 256°	- 80°	+ 204°
	436	- 1680°	+ 30°	- 1600°

Tabelle 2

Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ der Komplexe $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{NO})(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ I Ib - VIb
(Toluol-Lösung; 2 mg/ml; Perkin-Elmer Polarimeter 241)

Komplex	λ [nm]	Ausgangs- verbindung (+)Ib	durch Aus- tausch erhal- teter Komplex	zurückgewonnenes Ausgangsmaterial (+)Ib
IIb	578	+ 120°	+ 40°	+ 100°
	546	+ 240°	+ 126°	+ 210°
	436	- 1600°	- 815°	- 1520°
IIIb	578	+ 90°	- 309°	+ 48°
	546	+ 180°	- 253°	+ 112°
	436	- 1315°	+ 618°	- 1010°
IVb	578	+ 90°	- 253°	+ 56°
	546	+ 180°	- 25°	+ 120°
	436	- 1315°	- 363°	- 1180°
Vb	578	+ 90°	- 437°	+ 70°
	546	+ 180°	- 57°	+ 135°
	436	- 1315°	+ 598°	- 1240°
VIb	578	+ 120°	- 120°	+ 100°
	546	+ 240°	- 90°	+ 200°
	436	- 1600°	+ 93°	- 1510°

Schema B



$\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ und CO dagegen haben kleine Ligandenkegelwinkel. Offensichtlich muß der Ligandenkegelwinkel eine bestimmte Mindestgröße erreichen, um die Mangan-Ligand-Bindung zu labilisieren, was sich in der mit der Ligandendissoziation in Lösung verbundenen Racemisierung zeigt. Diese Labilisierung erfordert offensichtlich Phosphinliganden mit mindestens 2 Phenylgruppen. Elektronische Effekte modifizieren die Racemisierungsgeschwindigkeiten im Labilisierungsbereich [6]. Würden elektronische Effekte gegenüber sterischen dominieren, so müßte sich eine andere Reihenfolge der Konfigurationsstabilität ergeben.

Retention der Konfiguration beim Ligandenaustausch

Tauscht man in Reaktion (1) von Schema B den Triphenylphosphinliganden in I gegen Trianisylphosphin aus, dann stimmt der neue optisch aktive Komplex $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{NO})(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ II im Drehsinn bei allen vermessenen Wellenlängen mit der Ausgangsverbindung überein. Wegen der Ähnlichkeit der Verbindungen I und II deutet dies auf die gleiche relative Konfiguration am Manganatom.

Die Erhaltung der Konfiguration in Reaktion (1) läßt sich mit folgendem Zyklus beweisen: Sowohl bei der Umsetzung von (+)Ia und (+)Ib als auch von (+)IIa und (+)IIb mit CO im Autoklaven entstehen die im Drehsinn übereinstimmenden Carbonylkomplexe (-)VIa und (+)VIb (Tabelle 3). Nimmt man für die Umsetzung der Phosphinkomplexe I und II mit CO die gleiche Stereochemie an, so ergibt sich zwingend Retention der Konfiguration für Reaktion (2). Höchstwahrscheinlich verlaufen auch die Reaktionen

Tabelle 3

Spezifische Drehwerte der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte der Umsetzungen (1) - (4) in Schema B (Toluol-Lösung; 2 mg/ml)

Reaktion (1)	$[\alpha]_{436}^{25}$	$[\alpha]_{546}^{25}$	$[\alpha]_{578}^{25}$
Ia	- 1680°	+ 256°	+ 163°
VIa	+ 30°	- 80°	- 120°
Ib	- 1600°	+ 240°	+ 120°
VIb	+ 93°	- 90°	- 120°

Reaktion (2)	$[\alpha]_{436}^{25}$	$[\alpha]_{546}^{25}$	$[\alpha]_{578}^{25}$
Ia	- 1680°	+ 256°	+ 163°
IIa	- 815°	+ 132°	+ 51°
Ib	- 1600°	+ 240°	+ 120°
IIb	- 815°	+ 126°	+ 40°

Reaktion (3)	$[\alpha]_{436}^{25}$	$[\alpha]_{546}^{25}$	$[\alpha]_{578}^{25}$
IIa	- 815°	+ 132°	+ 51°
VIa	+ 10°	- 30°	- 40°
IIb	- 815°	+ 126°	+ 40°
VIb	+ 46°	- 33°	- 53°

Reaktion (4)	$[\alpha]_{436}^{25}$	$[\alpha]_{546}^{25}$	$[\alpha]_{578}^{25}$
VIa	+ 30°	- 80°	- 120°
Ia	- 90°	+ 10°	0°

(1) und (3) in Schema B und alle Reaktionen von Schema A nach demselben Dissoziationsmechanismus unter Erhaltung der Konfiguration am Manganatom.

Die ausgehend von den Triphenylphosphin-Komplexen I auf dem Weg 2/3 erhaltenen Carbonyl-Komplexe VI zeigen wesentlich kleinere Drehwerte als die auf dem Weg (1) erhaltenen (Tabelle 3).

Diese Herabsetzung der optischen Reinheit dürfte auf teilweise Racemisierung in Reaktion (2) zurückzuführen sein [11].

Bestrahlt man den Carbonyl-Komplex (-)VIa in Gegenwart von $P(C_6H_5)_3$, so erhält man gemäß Reaktion (4) Schema B das Triphenylphosphin-Derivat (+)Ia. Zwar ist die optische Aktivität des erhaltenen Komplexes (+)Ia gering (Tabelle 3), da bei der notwendigen photochemischen Initiierung weitgehend Racemisierung eintritt, dennoch beweist der Drehsinn des entstandenen $P(C_6H_5)_3$ -Komplexes Ia, daß die Rückreaktion unter teilweise Erhalt der Konfiguration verläuft.

Die diskutierten Ergebnisse zeigen, daß bei den beschriebenen Ligandenaustauschexperimenten eine chirale Zwischenstufe durchlaufen wird, über deren Natur eine Veröffentlichung in Vorbereitung ist [12]. Die absolute Konfiguration und die optische Reinheit der untersuchten Komplexe sind nicht bekannt.

Spektren

In den IR-Spektren der Verbindungen $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)L$ II - VI tritt jeweils eine Bande im Nitrosylbereich sowie im Bereich der ketonischen Carbonylgruppe auf, deren Frequenzen in Tabelle 4 aufgeführt sind. Die $\nu_{C\equiv N}$ -Schwingungen von Va und Vb liegen in

Tabelle 4

$\nu_{\text{N}\equiv\text{O}}$ - und $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Valenzschwingungen (cm^{-1}) der Komplexe I - VI in KBr

$\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{NO})(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{L}$			$\nu_{\text{N}\equiv\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
R=H	L= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Ia	1705	1557
	$\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	IIa	1705	1592
	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	IIIa	1710	1570
	$\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	IVa	1700	1550
	$\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	Va	1715	1590
	CO	VIa	1765	1630
R=CH ₃	L= $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Ib	1700	1555
	$\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	IIb	1695	1590
	$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	IIIb	1715	1560
	$\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	IVb	1690	1540
	$\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	Vb	1710	1580
	CO	VIb	1760	1630

KBr bei 2135 cm^{-1} . Die $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Schwingungen von VIa und VIb treten in Hexan-Lösung bei 2018 und 2010 cm^{-1} auf.

Die Massenspektren der Verbindungen IIIb, IVb, Va und Vb enthalten die Molekülpeaks. Bei den Verbindungen $\text{RC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})(\text{COC}_6\text{H}_5)$ VIa und VIb entsprechen die höchsten m/e-Werte dem Fragment (Molekülion - Kohlenmonoxid)⁺ wie bei den isoelektronischen Eisen-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{COC}_6\text{H}_5)$ [12,13]. Alle in Tabelle 5 aufgeführten Fragmentierungsschritte sind durch metastabile Peaks abgesichert.

Tabelle 5

Massenspektren der Komplexe III - VI (Gerät Varian MAT CH5)

Zuordnung	IIIb	IVb	Va	Vb	VIa	VIb
$[M]^+$	435	471	364	378	-	-
$[M-CO]^+$	407	-	336	350	255	269
$[M-CO-NO]^+$	377	-	306	320	225	-
$[M-COC_6H_5]^+$	330	336	-	-	-	-
$[M-COC_6H_5-NO]^+$	300	306	-	-	-	-
$[M-L]^+$	269	269	255	269	255	269
$[M-L-CO]^+$	241	241	227	241	227	241
$[M-CO-NO-C_6H_{11}]^+$	-	-	223	237	-	-
$[M-CO-NO-L]^+$	211	211	197	211	197	211
$[RC_5H_4MnC_6H_5]^+$						

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die folgenden Komplexe wurden dargestellt, wie in der angegebenen Literatur beschrieben: $[RC_5H_4Mn(NO)(CO)_2]X$ [14,15], $[RC_5H_4Mn(NO)(CO)L]X$ [16-19,6], $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)L$ [4-6], $(+)_578-RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)P(C_6H_5)_3$ [20,21,6].

Die analytischen Daten der neu dargestellten Komplexe sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Analytische Daten der Komplexe $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)_3$ I - VI

Verbindung	C			H			N		
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
$C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	69.70	69.64	4.98	4.87	2.80	2.71			
$CH_3C_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	69.94	70.04	5.02	5.09	2.54	2.64			
$C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	65.11	65.30	5.40	5.11	2.27	2.34			
$CH_3C_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	65.78	65.70	5.33	5.35	2.20	2.25			
$C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	51.55	51.31	5.89	5.93	3.13	3.33			
$CH_3C_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	52.58	52.42	6.13	6.25	2.97	3.22			
$C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	62.79	63.02	7.90	8.10	3.16	3.06			
$CH_3C_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	63.56	63.68	8.20	8.34	2.99	2.97			
$C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	62.72	62.64	6.03	5.77	7.81	7.69			
$CH_3C_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)_3$	63.70	63.50	5.75	6.08	7.49	7.42			
$C_5H_5Mn(NO)(CO)COC_6H_5$	55.30	55.14	3.70	3.52	4.61	4.93			
$CH_3C_5H_4Mn(NO)(CO)COC_6H_5$	56.90	56.60	4.34	4.07	4.48	4.72			

1. Darstellung von $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)L$ II - V durch Austausch von $P(C_6H_5)_3$ gegen L

0.4 mmol $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)P(C_6H_5)_3$ Ia bzw. Ib in 15 ml Toluol werden mit fünffachem Überschuß des Liganden L [$P(4-C_6H_4OCH_3)_3$, $P(OC_2H_5)_3$, $P(n-C_4H_9)_3$, CNC_6H_{11}] versetzt, in einem auf 25°C thermostatisierten Gefäß 2 Std. gerührt und dann chromatographisch an SiO_2 /Toluol aufgearbeitet. Bei der Chromatographie wird zunächst mit reinem Toluol in 4 Portionen zu je 50 ml der Überschuß an L und das entstandene $P(C_6H_5)_3$ ausgewaschen. Anschließend eluiert man mit Toluol/Äther entsprechend Tabelle 7 die Ausgangsverbindung I als erste Zone. Dann erhöht man den Äther-Anteil des Elutionsgemisches und erhält als zweite Zone den jeweiligen durch Austausch gebildeten Komplex $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)L$ II - V. Anschließend werden die Fraktionen der durch Austausch gebildeten Komplexe vom Lösungsmittel befreit, zur weiteren Reinigung noch einmal an SiO_2 /Hexan chromatographiert und mit Hexan/Äther-Gemischen eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan bei -78°C erhält man die Verbindungen analysenrein.

Tabelle 7

Elutionsgemische Toluol/Äther für die Chromatographie von II - V

Ligand	1. Zone	2. Zone
$P(4-C_6H_4OCH_3)_3$	10 : 1	5 : 1
$P(OC_2H_5)_3$	10 : 1	2 : 1
$P(C_4H_9)_3$	30 : 1	10 : 1
CNC_6H_{11}	15 : 1	4 : 1

Bei der Darstellung der optisch aktiven Verbindungen wird die Reaktionsdauer auf zwei Halbwertszeiten [$\tau_{1/2}$ (Ia) 10.5 min/25°C; $\tau_{1/2}$ (Ib) 13.5 min/25°C] beschränkt, die Chromatographie bei -25°C durchgeführt und bei der weiteren Aufarbeitung die Temperatur stets unterhalb 0°C gehalten, um temperaturbedingte Racemisierung zu vermeiden.

2. Darstellung von $RC_5H_4Mn(NO)(CO)COC_6H_5$ VI im Autoklaven

0.55 mmol $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)P(C_6H_5)_3$ I werden in 15 ml Toluol gelöst und in einem Laborautoklaven bei Raumtemperatur mit CO (150 atm Druck) behandelt. Nach 12 Stunden Rühren wird entspannt. Anschließend gibt man die Reaktionslösung auf eine mit SiO_2 /Toluol beschickte Chromatographiesäule. Zuerst wird mit Toluol in vier 50 ml-Portionen das gebildete Triphenylphosphin ausgewaschen, dann eluiert man mit Toluol/Äther 15:1 die braun-rote Zone der entstandenen Carbonylkomplexe VI. VIa erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels durch Kristallisation aus Pentan bei -78°C in pulveriger Form (Ausbeute 30 % d. Th.), während VIb nach erneuter Chromatographie an SiO_2 /Hexan-Äther durch HV-Sublimation an einen Kühlfinger rein anfällt (Ausbeute 15 % d. Th.). Beide Komplexe sind lichtempfindlich.

Entsprechend gewinnt man die Carbonyl-Komplexe VI ausgehend von den Verbindungen $RC_5H_4Mn(NO)(COC_6H_5)P(4-C_6H_4OCH_3)_3$ II in 15 Std. Reaktionszeit. Bei der Darstellung der optisch aktiven Komplexe VI aus I bzw. II wird die Reaktion nach etwa 2 Halbwertszeiten unterbrochen.

3. Photochemische Decarbonylierung von $(-)_578-C_5H_5Mn(NO)-(CO)COC_6H_5$ (-)Via unter Zusatz von Triphenylphosphin

60 mg (0.21 mmol) $(-)_578-C_5H_5Mn(NO)(CO)COC_6H_5$ und etwa 200 mg (0.76 mmol) Triphenylphosphin werden in einer Bestrahlungsapparatur in 25 ml Toluol unter Rühren 8 Minuten bestrahlt, wobei sich die braune Reaktionsmischung rotbraun färbt. Die Reaktion wird IR-spektroskopisch überwacht, indem alle 2 Minuten ein IR-Spektrum der Lösung aufgenommen wird. Die Lösung wird nach der Bestrahlung am Hochvakuum eingeeengt und bei $-25^{\circ}C$ an SiO_2 /Toluol chromatographiert. Zuerst wird das überschüssige Triphenylphosphin mit mehreren 50 ml-Portionen Toluol von der Säule gewaschen. Dann eluiert man mit Toluol/Äther 15:1 die tiefrote Verbindung $(+)_578-C_5H_5Mn(NO)(COC_6H_5)P(C_6H_5)_3$ (+)Ia, die noch eine geringe optische Aktivität zeigt, in einer Ausbeute von 65 % d. Th.

Dank

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

Literatur

- [1] H.Brunner und F.Rackl, J.Organometal.Chem., 118 (1976) C19.
- [2] H.Brunner und H.-D.Schindler, Chem.Ber., 104 (1971) 2467.
- [3] H.Brunner und H.-D.Schindler, Z.Naturforsch., 26b (1971) 1220.
- [4] H.Brunner, J.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] H.Brunner und J.A.Aclasis, J.Organometal.Chem., 104 (1976) 347

- [7] H. Brunner und W. Steger, Z. Naturforsch., im Druck.
- [8] C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2953.
- [9] C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 2956.
- [10] C.A. Tolman, W.C. Seidel und L.W. Gosser, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 53.
- [11] W. Steger, Dissertation, Universität Regensburg 1976.
- [12] H. Brunner und W. Steger, Bull. Soc. Chim. Belg., im Druck.
- [13] R.B. King, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 1417.
- [14] J.J. Eisch und R.B. King, Organometallic Synthesis, Vol. I, Academic Press, New York, 1965, S. 118.
- [15] A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisov, N.E. Kolobova und L.L. Krasnoslobodskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1970) 860.
- [16] H. Brunner, Z. anorg. allg. Chem., 368 (1969) 120.
- [17] H. Brunner und H.-D. Schindler, J. Organometal. Chem., 19 (1969) 135.
- [18] R.B. King und A. Efraty, Inorg. Chem., 8 (1969) 2374.
- [19] T.A. James und J.A. McCleverty, J. Chem. Soc. A, (1970) 850.
- [20] H. Brunner, Angew. Chem., 81 (1969) 395; Angew. Chem. Intern. Ed., 8 (1969) 382.
- [21] H. Brunner und M. Muschiol, unveröffentlichte Ergebnisse.