

Journal of Organometallic Chemistry, 198 (1980) 169–178
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LXVIII *. DARSTELLUNG, EPIMERISIERUNG, RÖNTGENSTRUKTURANALYSE UND ABSOLUTE KONFIGURATION VON $(-)_546\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)(PN}^*\text{)I}$

HENRI BRUNNER *, MANFRED MUSCHIOL,

*Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg
 (Deutschland)*

IVAN BERNAL und GEORGE M. REISNER

Chemistry Department, University of Houston, Houston, Texas 77004 (U.S.A.)

(Eingegangen den 30. April 1980)

Summary

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)(PN}^*\text{)I}$ (I) ($\text{PN}^* = (S)(+)-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$) is prepared in 90% yield by reaction of $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{I}$ and PN^* . The two diastereoisomers Ia and Ib differing only in the Mo-configuration exhibit chemical shift differences of their C_7H_7 and CH_3 signals. Ia and Ib can be separated by fractional crystallization. In solution Ia epimerizes with respect to the Mo configuration. The half lives in benzene for the equilibration $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$ are 5.5, 30, and 104 min at 60, 50, and 40°C, respectively. Phosphine exchange experiments show that the epimerization proceeds via PN^* dissociation.

An X-ray structure analysis was carried out on a single crystal of Ia. The absolute configuration at Mo was determined to be (*R*).

Zusammenfassung

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)(PN}^*\text{)I}$ (I) ($\text{PN}^* = (S)(+)-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$) ist durch Reaktion von $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo(CO)}_2\text{I}$ und PN^* in 90% Ausbeute zugänglich. Die zwei Diastereomeren Ia und Ib, die sich nur in der Mo-Konfiguration unterscheiden, weisen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen ihrer C_7H_7 - und CH_3 -Signale auf. Ia und Ib können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. In Lösung epimerisiert Ia bezüglich der Mo-Konfiguration.

* LXVII. Mitteilung siehe Ref. 1. Gleichzeitig VIII. Mitteilung der Reihe "The Absolute Configuration of Organometallic Compounds". VII. Mitteilung siehe Ref. 41.

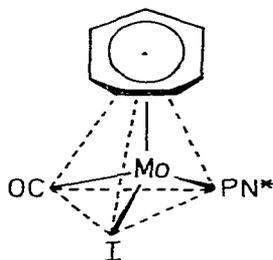
Die Halbwertszeiten in Benzol für die Annäherung an das Gleichgewicht $Ia \rightleftharpoons Ib$ betragen 5.5, 30 und 104 min bei 60, 50 und 40°C. Phosphinaustauschversuche zeigen, dass die Epimerisierung über eine PN^* -Dissoziation verläuft.

An einem Einkristall von Ia wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die absolute Konfiguration am Mo wurde als (*R*) bestimmt.

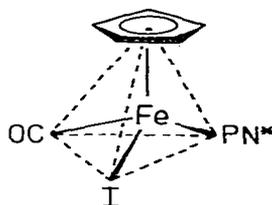
Einleitung

Die Substitutionschemie der leicht zugänglichen Verbindung $C_7H_7Mo(CO)_2I$ [2] ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden [3–9]. Die meisten Zweielektronen-Liganden L ersetzen eine CO-Gruppe unter Bildung der Monosubstitutionsprodukte $C_7H_7Mo(CO)(L)I$ [10–12]. Dabei macht die Verdrängung einer der beiden enantiotopen CO-Gruppen durch L das Mo-Atom zu einem Asymmetriezentrum [13,14]. Ist der Ligand L optisch aktiv wie das Aminophosphin (*S*)(+)- $(C_6H_5)_2PN(CH_3)CH(CH_3)(C_6H_5)=PN^*$ [15,16], so sollte ein Diastereomerenpaar $C_7H_7Mo(CO)(PN^*)I$ (I) entstehen, dessen Komponenten sich nur in der Metallkonfiguration unterscheiden.

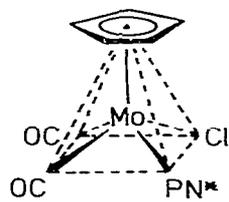
Optisch aktive metallorganische Verbindungen mit einem $\eta-C_7H_7$ -Ring sind bisher nicht beschrieben. Neben der grundsätzlichen Frage, ob die neuen optisch aktiven Verbindungen I bezüglich der Metallchiralität konfigurationsstabil sind oder ob sie durch Konfigurationsänderung am Metall epimerisieren, erschien vor allem der Vergleich mit den Verbindungen II–IV aufschlussreich. Die gut untersuchte Eisenverbindung $C_5H_5Fe(CO)(PN^*)I$ (II) gehört mit der



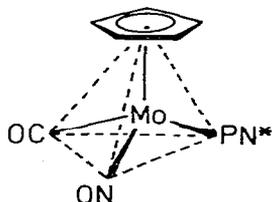
(Ia)



(IIa)



(IIIa)



(IVa)

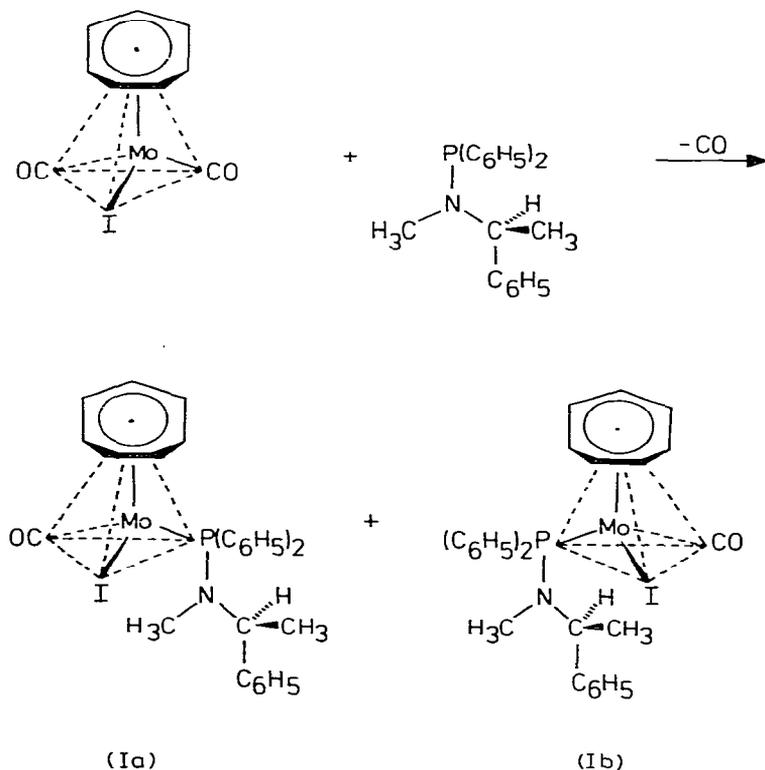
Mo-Verbindung I zur selben Verbindungsreihe $C_nH_nM(CO)(PN^*)I$ [17–19]. Im Komplex $C_5H_5Mo(CO)_2(PN^*)Cl$ (III) [20] entspricht die C_5H_5/CO -Kombination dem C_7H_7 -Liganden in I, während in Verbindung $C_5H_5Mo(CO)(PN^*)NO$ (IV) [16,21] die Achtelektronenkombination C_5H_5/NO der Achtelektronenkombination C_7H_7/I in I äquivalent ist. Für Vergleichssubstanz II war mittlere Konfigurationsstabilität am Eisenatom festgestellt worden [17–19]. III dagegen epimerisiert extrem rasch durch Konfigurationswechsel am Mo-Atom [20], während IV auch bei höheren Temperaturen am Mo-Atom konfigurationsstabil ist [16,21]. Es war eine interessante Frage, wo sich $C_7H_7Mo(CO)(PN^*)I$ (I) in die Reihe $III < II < IV$ zunehmender Konfigurationsstabilität am Metallatom einordnen würde.

Darstellung, Diastereomerentrennung, Spektren und chiroptische Eigenschaften

Kocht man $C_7H_7Mo(CO)_2I$ mit der äquivalenten Menge des optisch reinen Aminophosphins $(S)(+)-(C_6H_5)_2PN(CH_3)CH(CH_3)(C_6H_5)=PN^*$ in Benzol 15 Stunden am Rückfluss, so bildet sich $C_7H_7Mo(CO)(PN^*)I$ (I) in 90% Ausbeute entsprechend Schema 1.

Zur Trennung der Diastereomeren wird das Gemisch von 5 g Ia/Ib in Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit der dreifachen Menge Pentan versetzt.

SCHEMA 1



Dabei werden die Lösungsmittelmengen so dimensioniert, dass bei Abkühlung auf -20°C etwa die Hälfte des eingesetzten Materials auskristallisiert und die andere Hälfte in Lösung bleibt. Nach zweifacher Wiederholung dieses Trennschritts mit entsprechend reduzierten Lösungsmittelmengen erhält man 1 g des optisch reinen schwerer löslichen Diastereomeren Ia.

Die beiden Diastereomeren Ia und Ib unterscheiden sich in den chemischen Verschiebungen ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Signale. Das schwerer lösliche Isomere Ia zeigt in C_6D_6 das C_7H_7 -Hochfelddublett bei τ 5.47 ($J(\text{C}_7\text{H}_7\text{-P})$ 2 Hz), das Tieffeld- NCH_3 -Dublett bei τ 7.86 ($J(\text{P-CH}_3)$ 8 Hz) und das Tieffeld- CCH_3 -Dublett bei τ 8.61 ($J(\text{CH-CH}_3)$ 7 Hz). Die entsprechenden Signale des leichter löslichen Diastereomeren Ib liegen bei τ 5.44 (C_7H_7), 7.91 (NCH_3) und 8.72 (CCH_3). Damit eignen sich die C_7H_7 -, NCH_3 - und CCH_3 -Signale zur Bestimmung der optischen Reinheit von Ia und Ib. Die beiden Diastereomeren Ia und Ib von $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})(\text{PN}^*)\text{I}$ weisen im IR-Spektrum nur eine CO-Bande bei 1940 cm^{-1} auf.

Zur polarimetrischen Charakterisierung der Diastereomeren Ia und Ib dient vor allem die Hg-Linie bei 546 nm. Für das optisch reine schwerer lösliche Diastereomere Ia ist der spezifische Drehwert bei dieser Wellenlänge -1000° bei einer Konzentration von 2 mg/ml in Benzol. Eine Fraktion, die das leichter lösliche Diastereomere Ib angereichert enthält (Ia/Ib 35/65), dreht unter den gleichen Bedingungen $+200^{\circ}$. Die CD-Spektren der beiden genannten Proben sind in Fig. 1 einander gegenübergestellt. Wie üblich [16], verlaufen die Kurven-

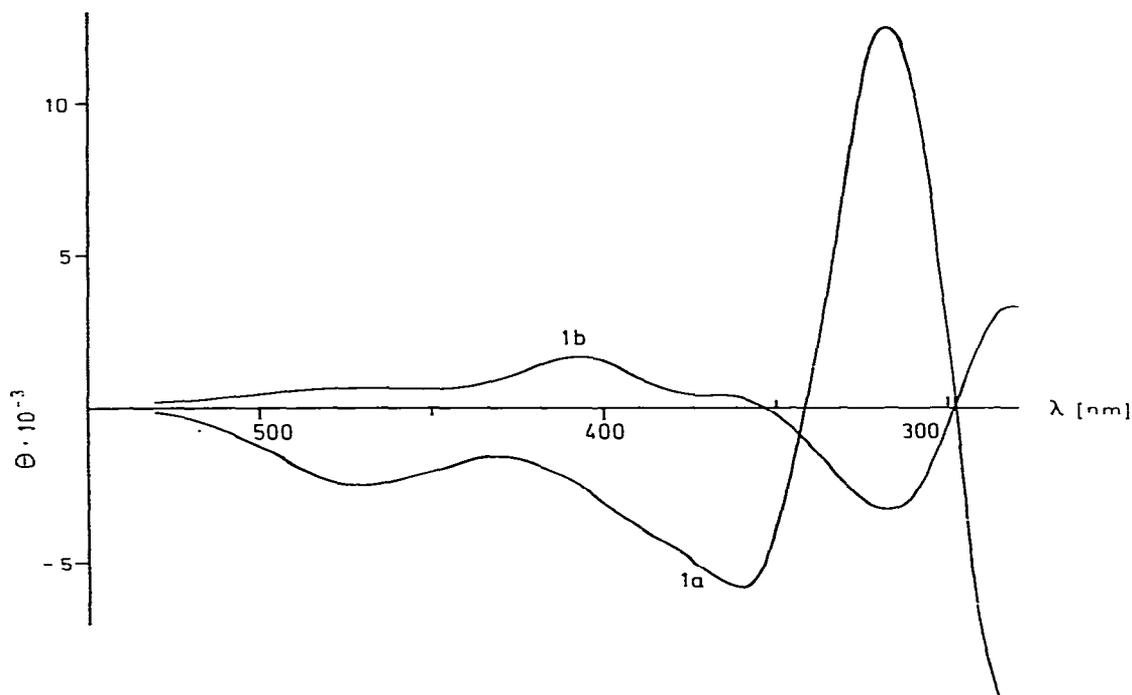


Fig. 1. CD-Spektren von Ia (Anreicherung Ia/Ib = 92/8) und Ib (Anreicherung Ia/Ib = 35/65) in Benzol; Konzentration 2 mg/ml; Gerät Jasco J-40A.

züge nahezu spiegelbildlich zueinander. Das gilt angenähert auch für die Intensitäten, wenn man die verschiedenen optischen Reinheiten berücksichtigt.

Kinetik und Mechanismus der Epimerisierung am Mo-Atom

Die Isomeren Ia und Ib sind sowohl bei Raumtemperatur in Lösung als auch im festen Zustand konfigurationsstabil bezüglich der Mo-Chiralität. Bei höheren Temperaturen epimerisieren die Verbindungen dagegen in Lösung. Die Epimerisierung von optisch reinem Ia wurde im Temperaturbereich 40–60°C in Benzollösung polarimetrisch verfolgt [22–27]. Bei 40°C ist die Halbwertszeit für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht $Ia \rightleftharpoons Ib$ 104 Minuten. Bei 50°C beträgt die Halbwertszeit 30 Minuten und bei 60°C noch 5.5 Minuten.

Um zu untersuchen, ob die Konfigurationsänderung am Mo-Atom intramolekular oder über eine Phosphin-Dissoziation abläuft, wurde die Epimerisierung von Ia in Gegenwart der fünffachen Menge Triphenylphosphin bei 50°C im NMR-Röhrchen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Signalintensität von Ia mit fortschreitender Zeit abnahm, während die Signale des Austauschproduktes $C_7H_7Mo(CO)(I)P(C_6H_5)_3$ (C_7H_7 -Dublett bei τ 5.36, $J(C_7H_7-P)$ 2.5 Hz) und des freien Aminophosphins PN^* [15,16] anwuchsen, entsprechend einer Substitution von PN^* in Ia durch $P(C_6H_5)_3$. Die Auswertungen der Messungen nach 1 und 2 Stunden ergaben Verhältnisse $Ia/C_7H_7Mo(CO)(I)P(C_6H_5)_3$ 39/61 und 17/83 in guter Übereinstimmung mit den polarimetrischen Messungen. Ähnliche Ergebnisse lieferten Austauschversuche von Ia mit $(C_6H_5)_2PNHCH(CH_3)(C_6H_5)$, bei denen das Aminophosphin $PN^* = (C_6H_5)_2PN(CH_3)CH(CH_3)(C_6H_5)$ freigesetzt wurde.

Diskussion

Da auch so komplizierte Liganden wie C_7H_7 - und C_5H_5 -Ringe nur jeweils 1 Ligand sind, stehen den Verbindungen I, II und IV nur die stereochemischen Möglichkeiten des Tetraeders offen, nämlich die Bildung von Spiegelbildisomeren, wenn alle 4 Liganden voneinander verschieden sind. Berücksichtigt man jedoch, dass die Liganden C_7H_7 und C_5H_5 drei Koordinationsstellen besetzen, dann besitzen die Metallatome in I, II und IV die Koordinationszahlen 6 mit annähernd oktaedrischer Konfiguration. Das belegen auch Röntgenstrukturanalysen, die für die Winkel zwischen den drei einzähnigen Liganden in Komplexen des Typs $C_5H_5M(L^1)(L^2)L^3$ Werte ergeben, die normalerweise nicht stark von 90° abweichen (siehe unten). Demgegenüber haben Verbindungen des Typs $C_5H_5ML_2$, zu denen III gehört, quadratisch-pyramidale Geometrie mit einer Koordinationszahl 7 am Metallatom. Im Gegensatz zu tetraedrischen bzw. oktaedrischen Komplexen racemisieren diese leicht am Metallatom ohne Liganden-dissoziation durch intramolekulare pseudorotationsartige Prozesse [14,28,29]. III nimmt daher gegenüber I, II und IV eine Sonderstellung ein, aus der sich seine leichte intramolekulare Konfigurationsänderung erklärt [20].

Die Konfigurationsänderung von I erfolgt wie bei II, IV und ähnlichen Verbindungen nicht durch Pseudorotation, sondern, wenn überhaupt, durch Phosphin-Dissoziation [14,28,30]. Wie leicht diese Phosphin-Dissoziation eintritt, hängt von elektronischen und sterischen Faktoren ab [26,27,30–33]. Von den

Verbindungen I–IV ähneln sich insbesondere I und II dadurch, dass die Epimerisierung beider Komplexe über eine PN^* -Dissoziation verläuft. Für die PR_3 -Dissoziation in Komplexen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{L}^1)(\text{L}^2)\text{PR}_3$ hatten sich sterische Faktoren als wichtig erwiesen [14,31,32]. Vergleicht man in dieser Beziehung I und II, so ergibt sich, dass der Siebenring in I viel mehr Raum beansprucht als der Fünfring in II. Für die übrigen Liganden des Satzes $(\text{CO})(\text{PN}^*)\text{I}$ sollten damit in I wesentlich kleinere Kegelwinkel [34,35] zur Verfügung stehen als in II. Dies wird jedoch weitgehend durch den grösseren Atomradius von Mo gegenüber Fe kompensiert, so dass die Mo-Verbindung I mit einer Halbwertszeit von 30 Minuten (Benzol, 50°C) für die Annäherung an das Gleichgewicht $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{Ib}$ etwas schneller epimerisiert als die Fe-Verbindung II, für die in Benzol bei 70°C eine Halbwertszeit von 51 Minuten festgestellt worden war [18]. Dass bei IV auch bei höheren Temperaturen keine PN^* -Dissoziation eintritt [16,21], liegt an der geringen Grösse des NO-Liganden und an seinem ausgeprägten Akzeptorcharakter.

Bei der PN^* -Dissoziation aus I sollte sich zunächst eine chirale Zwischenstufe $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})\text{I}$ bilden [26,31,32,36]. Nach Berechnungen ist jedoch zu erwarten [37–39], dass die pyramidale Stabilität von $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})\text{I}$ wesentlich kleiner ist, als die von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{I}$, die bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte [18]. Allerdings wird die pyramidale Stabilität der Zwischenstufen $\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})\text{I}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{I}$ auch durch die π -Donor-Eigenschaften des I-Liganden beeinträchtigt [37,38].

Kristalldaten

Verbindung Ia kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$; Zellkonstanten a 10.998(3), b 11.542(5), c 12.810(3) Å, β 109.69(2)°, V 1531.01 Å³, $d_{\text{ber}} = 1.434 \text{ g cm}^{-3}$. Von 4158 Reflexen, gemessen im Bereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ (Mo- K_α -Strahlung, λ 0.71073 Å), wurden 2756 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Verfeinerung der Struktur benützt ($R(F) = 0.087$ und $R_w(F) = 0.076$). Die Daten wurden mit einem Computer-kontrollierten Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer gesammelt. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde ein Satz von 19 Reflexen ausgewählt, für die die zwei Friedel-Paare (hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) genügend grosse Intensitätsunterschiede aufweisen (Tab. 1). Die Friedel-Paare wurden je zweimal gemessen und die Verhältnisse der Mittelwerte $F(hkl)/F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ wurden mit den berechneten Verhältnissen verglichen. Für das Mo-Atom ergibt sich dabei (R)-Konfiguration, wenn man die Ligandensequenz $\text{I} > \text{C}_7\text{H}_7 > \text{PN}^* > \text{CO}$ zugrunde legt [40,41]. Die Konfiguration des chiralen Kohlenstoffatoms ist (S), in Übereinstimmung mit der Konfiguration des optisch aktiven Amins, das in der Synthese eingesetzt wurde.

Fig. 2 zeigt Ia in seiner korrekten absoluten Konfiguration. Nimmt man den C_7H_7 -Ring aus, so kann das verbleibende Fragment als Teil eines Oktaeders mit dem Mo-Atom im Mittelpunkt angesehen werden. Diese Betrachtungsweise wird durch die Bindungswinkel am Zentralatom gestützt ($\text{I}-\text{Mo}-\text{P}$ $94.7(1)^\circ$, $\text{I}-\text{Mo}-\text{C}(8)$ $85.1(4)^\circ$ und $\text{P}-\text{Mo}-\text{C}(8)$ $83.4(5)^\circ$). Der Mo–I-Abstand von 2.865(2) Å in Ia ist etwas grösser als die Literaturwerte, die von 2.836 bis 2.858 Å reichen [42,43]. Die Mo–C(C_7H_7)-Abstände variieren zwischen 2.19(3) und 2.39(3) Å mit einem Mittelwert von 2.29 Å. Couldwell and Prout [44]

(Fortsetzung s. S. 177)

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN VON Ia

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
I	0.5804	-0.0640	0.3434	N	0.2274	-0.1422	0.0510
Mo	0.3358	0.0509	0.2887	O	0.3027	-0.0800	0.4731
P	0.2078	-0.1154	0.1728	H(1)	0.0531	0.1471	0.2169
C(1)	0.1557	0.1664	0.2402	H(2)	0.1319	0.1374	0.0710
C(2)	0.2053	0.1566	0.1503	H(3)	0.3408	0.1662	0.0548
C(3)	0.3278	0.1763	0.1375	H(4)	0.5395	0.2086	0.2185
C(4)	0.4475	0.2006	0.2361	H(5)	0.5580	0.2299	0.3867
C(5)	0.4607	0.2157	0.3315	H(7)	0.1911	0.2045	0.4088
C(6)	0.3648	0.2145	0.3800	H(6)	0.4060	0.2384	0.4673
C(7)	0.2405	0.1970	0.3498	H(91)	0.0607	-0.2497	-0.0122
C(8)	0.3141	-0.0428	0.4193	H(92)	0.2043	-0.3113	-0.0202
C(9)	0.1500	-0.2300	-0.0270	H(93)	0.1254	-0.2004	-0.1131
C(10)	0.3540	-0.1136	0.0339	H(10)	0.4041	-0.0442	0.0913
C(11)	0.4396	-0.2263	0.0579	H(111)	0.5292	-0.2125	0.0442
C(12)	0.3432	-0.0545	-0.0708	H(112)	0.3857	-0.2950	0.0005
C(13)	0.2367	0.0099	-0.1264	H(113)	0.4563	-0.2562	0.1414
C(14)	0.2436	0.0816	-0.2047	H(13)	0.1502	0.0073	-0.1019
C(15)	0.3396	0.0757	-0.2522	H(14)	0.1678	0.1500	-0.2366
C(16)	0.4305	-0.0026	-0.2084	H(15)	0.3379	0.1292	-0.3249
C(17)	0.4310	-0.0653	-0.1182	H(16)	0.5075	-0.0222	-0.2419
C(18)	0.2207	-0.2658	0.2308	H(17)	0.5069	-0.1255	-0.0845
C(19)	0.3315	-0.3064	0.3046	H(19)	0.4136	-0.2502	0.3262
C(20)	0.3379	-0.4040	0.3484	H(20)	0.4295	-0.4325	0.4065
C(21)	0.2216	-0.4763	0.3218	H(21)	0.2328	-0.5646	0.3579
C(22)	0.1166	-0.4455	0.2584	H(22)	0.0347	-0.5026	0.2385
C(23)	0.1097	-0.3382	0.2080	H(23)	0.0180	-0.3058	0.1540
C(24)	0.0337	-0.0900	0.1372	H(25)	0.0543	-0.1364	0.2936
C(25)	-0.0135	-0.0939	0.2175	H(26)	-0.1596	-0.0463	0.3046
C(26)	-0.1404	-0.0554	0.2224	H(27)	-0.3060	-0.0345	0.1209
C(27)	-0.2111	-0.0439	0.1173	H(28)	-0.2623	-0.0191	-0.0556
C(28)	-0.1815	-0.0378	0.0219	H(29)	0.0199	-0.0170	0.0470
C(29)	-0.0538	-0.0624	0.0215				

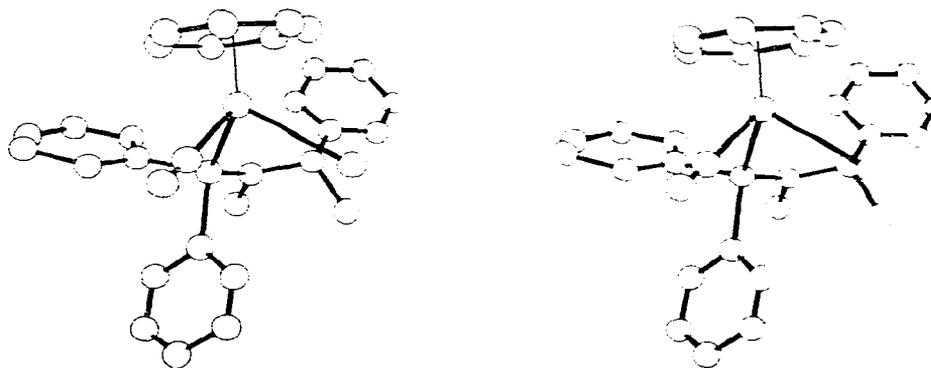


Fig. 3. Stereopaar von Ia. Die thermische Bewegung der Atome wurde willkürlich als isotrop angenommen und in einer für die graphische Darstellung geeigneten Grösse angegeben.

fanden Durchschnittswerte von 2.36 und 2.27 Å für die Mo—C(C₇H₇)-Bindungen. Ein ähnlicher Abstand wurde von Welch gefunden [45]. Das Mo-Atom befindet sich 1.637 Å unter der Ebene des C₇H₇-Rings und 1.464 Å über der Ebene, die durch I, P und C(CO) definiert ist. Der Diederwinkel zwischen diesen beiden Ebenen ist 8.3°. Der Abstand des Mo-Atoms von der C₇H₇-Ebene ist mit 1.637 Å etwas grösser als die von Couldwell und Prout gefundenen Abstände [44] (zwischen 1.598 und 1.569 Å) und als der von Welch beobachtete Abstand [45] (1.604 Å). Wie zu erwarten, sind jedoch alle Abstände zwischen dem Mo-Atom und der C₇H₇-Ebene wesentlich kürzer als die für C₆H₆Mo- [47], C₅H₅Mo- [41] und C₄H₄Mo-Komplexe [46], die etwa 1.82, 2.00 und 2.06 Å betragen. Andere wichtige Bindungslängen sind Mo—P 2.541(5), Mo—C(CO) 2.07(2), P—C(phenyl) 1.87(2) und 1.83(2), P—N 1.67(2) Å. Tabelle 2 enthält die Atomkoordination von Ia und Fig. 3 zeigt ein Stereopaar von Ia. Das Stickstoffatom im Aminophosphin-Liganden von Ia ist nahezu planar, wie die Bindungswinkel P—N—C(9) 122.1°, P—N—C(10) 120.4° und C(9)—N—C(10) 113.6° zeigen. Die Pyramidalität des N-Atoms in Ia ist damit noch geringer als in vergleichbaren Verbindungen [48,49].

Beschreibung der Versuche

Darstellung von C₇H₇Mo(CO)(PN)I*

7.1 g (0.019 mol) C₇H₇Mo(CO)₂I [2] werden unter N₂-Schutz in 150 ml absolutem Benzol gelöst. Dazu gibt man 6.7 g (0.021 mol) (S)(+)-(C₆H₅)₂PN-(CH₃)CH(CH₃)(C₆H₅). Die zunächst grünlich gelbe Lösung wird bei 15-stündigem Kochen am Rückfluss dunkelgrün. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und über eine 10 cm hoch mit SiO₂ gefüllte Fritte filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und getrocknet. Ausbeute 90%. Schmelzpunkt: 102°C. (Gef.: C, 52.60; H, 4.40; N, 2.10. C₂₉H₂₉IMoNOP ber.: C, 52.68; H, 4.42; N, 2.12%).

Diastereomerentrennung

5.0 g Komplex werden in 10 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gelöst, mit 30 ml Pentan versetzt und bei -20°C der Kristallisation überlassen. Kristalline Fraktion 2.5 g. Diese 2.5 g werden in 6 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 15 ml Pentan versetzt und auf -20°C abgekühlt. Kristalline Fraktion 1.5 g. Diese 1.5 g werden in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 10 ml Pentan versetzt und bei -20°C kristallisiert. Kristalline Fraktion 1.0 g. Durch weitere Wiederholungen dieser Trennoperation ist keine Steigerung des Drehwertes von Ia mehr möglich. In den Mutterlaugen der Kristallisationen ist das leichter lösliche Diastereomere Ib angereichert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und der Firma Dynamit-Nobel AG für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn T. Burgemeister danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, der Robert A. Welch Foundation für Forschungsstipendien und dem Computerzentrum der University of Houston für die grosszügige Gewährung freier Rechenzeit.

Literatur

- 1 H. Brunner, J. Lukassek and G. Agrifoglio, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 63.
- 2 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 141.
- 3 R.B. King and M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 785.
- 4 M.D. Rausch, A.K. Ignatowicz, M.R. Churchill und T.A. O'Brien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3242.
- 5 H.E. Sasse, G. Hoch und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 406 (1974) 263.
- 6 E.F. Isaacs und W.A.G. Graham, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 975.
- 7 D. Mohr, H. Wienand und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 66.
- 8 I.B. Benson, S.A.R. Knox, P.J. Naish und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 878.
- 9 D.L. Reger, D.J. Fauth und M.D. Dukes, *J. Organometal. Chem.*, 170 (1979) 217.
- 10 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 11 T.W. Beall und L.W. Houk, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 915.
- 12 R. Panter und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 453 (1979) 14.
- 13 H. Brunner, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 239 (1974) 213.
- 14 H. Brunner, *Adv. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 15 H. Brunner und W. Rambold, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 1013.
- 16 H. Brunner und J. Doppelberger, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 673.
- 17 H. Brunner und G. Wallner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1053.
- 18 H. Brunner und F. Rackl, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C19.
- 19 H. Brunner, M. Muschiol und W. Nowak, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 407.
- 20 G.M. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol und B. Siebrecht, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1978) 691.
- 21 H. Brunner und J. Doppelberger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 923.
- 22 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2467.
- 23 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 632.
- 24 H. Brunner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 339.
- 25 H. Brunner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 423.
- 26 H. Brunner und M. Langer, *J. Organometal. Chem.*, 87 (1975) 223.
- 27 H. Brunner und J.A. Aclasis, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 347.
- 28 H. Brunner, *Top. Curr. Chem.*, 56 (1975) 67.
- 29 H. Brunner, *Chemie in unserer Zeit*, 11 (1977) 157.
- 30 H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 189.
- 31 H. Brunner und W. Steger, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 239.
- 32 H. Brunner und W. Steger, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1493.
- 33 H. Brunner, J. Doppelberger, P. Dreischl und T. Möllenberg, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 223.
- 34 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953.
- 35 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 36 H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer und W. Steger, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 810.
- 37 P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 536.
- 38 P. Hofmann, *Habilitationsschrift*, Universität Erlangen-Nürnberg, 1978.
- 39 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585.
- 40 K. Stanley und M.C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6599.
- 41 G.M. Reisner und I. Bernal, *J. Organometal. Chem.*, 173 (1979) 53.
- 42 R. Hämäläinen, V. Turpeinen und A. Ahlgrén, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 2408 und dort zitierte Literatur.
- 43 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2544.
- 44 C. Couldwell und K. Prout, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 2439.
- 45 A.J. Welch, *Inorg. Chim. Acta*, 24 (1977) 97.
- 46 J.A. Potenza, R.J. Johnson, R. Chirico und A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2355 und dort zitierte Literatur.
- 47 J.L. Atwood, W.E. Hunter, R.D. Rogers, E. Carmon-Guzman und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1519.
- 48 M.G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Doppelberger, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1664.
- 49 A.H. Cowley, R.E. Davis, M. Lattman, M. McKee und K. Remadna, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5090.