

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LXIV *. NEUE OPTISCH AKTIVE $\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe-ACYL-KOMPLEXE MIT AMINOPHOSPHINLIGANDEN}$ **

HENRI BRUNNER * und HEINZ VOGT

Institut für Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 21. September 1979)

Summary

The novel complexes $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COR})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^*$ with $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_9\text{H}_7$ (indenyl); $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ and $\text{R}^* = (S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, have been synthesized by reaction of $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^*$ and characterized analytically as well as spectroscopically. The pairs of diastereoisomers *RS/SS* have been separated by preparative liquid chromatography and fractional crystallization, respectively. The optically pure complexes $(+)_436\text{-}$ und $(-)_436\text{-CpFe}(\text{CO})(\text{COR})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^*$ are configurationally stable at room temperature. At higher temperatures they equilibrate with $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ and epimerize with respect to the Fe configuration.

Zusammenfassung

Die neuen Komplexe $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COR})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^*$ mit $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_9\text{H}_7$ (Indenyl); $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{R}^* = (S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, wurden durch Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^*$ synthetisiert und analytisch sowie spektroskopisch charakterisiert. Die Diastereomerenpaare *RS/SS* wurden durch präparative Flüssigkeitschromatographie bzw. fraktionierte Kristallisation getrennt. Die optisch reinen Verbindungen $(+)_436\text{-}$ und $(-)_436\text{-CpFe}(\text{CO})(\text{COR})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^*$ sind bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Bei höheren Temperaturen setzen sie sich mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ ins Gleichgewicht und epimerisieren bezüglich der Fe-Konfiguration.

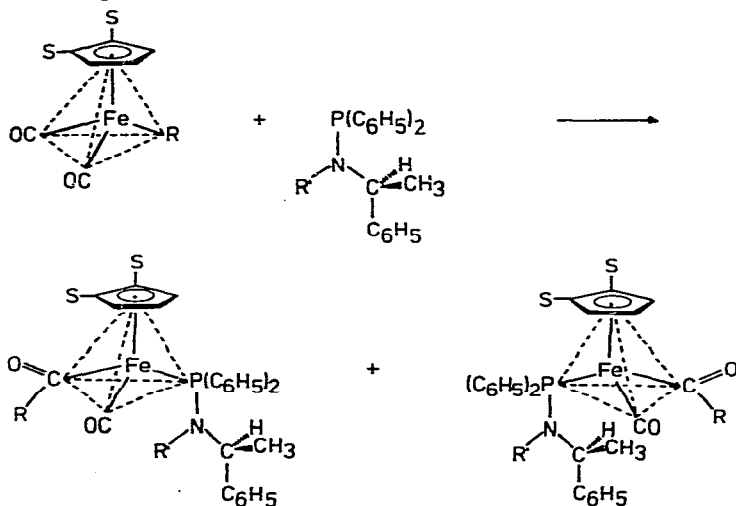
* LXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Prof. Dr. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30.5.1980 gewidmet.

Beim Erhitzen von $(+)_436^-$ und $(-)_436^-$ - $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)P(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ (mit $R^* = (S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(C_6H_5)$) tritt zunächst eine Gleichgewichtseinstellung mit $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$ und $(S)(+)\text{-P}(C_6H_5)_2NCH_3R^*$ ein, anschliessend erfolgt Epimerisierung am Fe-Atom [2]. Die entsprechende Gleichgewichtseinstellung ist auch ausgehend von $C_5H_5Fe(CO)(COCH_3)P(C_6H_5)_3$ zu beobachten, dessen Bildung bisher als irreversibel galt [3,4]. Die Temperaturen, bei denen die Ligandenabspaltung und Umlagerung bzw. Epimerisierung spektroskopisch verfolgbar werden, liegen mit etwa 90°C relativ hoch. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus sollten daher neue optisch aktive Komplexe des Typs $CpFe(CO)(COR)P(C_6H_5)_2NR'R^*$ synthetisiert werden, die die erwähnten Reaktionen unter milderen Bedingungen eingehen. Zudem ist die Verfügbarkeit der optisch reinen Isomeren verschiedener Komplexe $CpFe(CO)(COR)P(C_6H_5)_2NR'R^*$ Voraussetzung, um mit Hilfe von Ligandenaustauschversuchen Aufschluss über den räumlichen Reaktionsablauf zu bekommen.

Darstellung der Komplexe $CpFe(CO)(COR)P(C_6H_5)_2NR'R^*$ (1–9)

Erhitzt man $CpFe(CO)_2R$ [5] mit der äquimolaren Menge des entsprechenden optisch reinen Aminophosphins $P(C_6H_5)_2NR'R^*$ [6,7] unter rigorosem Lichtausschluss [2] in THF, Benzol oder Acetonitril, so erhält man die Komplexe $CpFe(CO)(COR)P(C_6H_5)_2NR'R^*$ 1–9, die als Diastereomerenpaare a/b anfallen* (Schema 1). Komplex 7 entsteht in so geringer Ausbeute, dass er nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.



C_5H_3SS	R	R'			
		H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅
C_5H_5	CH ₃	1a,b	2a,b	3a,b	4a,b
C_5H_5	CH ₂ CH ₃	5a,b			
C_5H_5	CH(CH ₃) ₂	6a,b			
C_5H_5	CH ₂ C ₆ H ₅	7a,b			
C_9H_7	CH ₃	8a,b	9a,b		

SCHEMA 1

* Die Zuordnung der Konfigurationen am Fe-Atom im Schema ist willkürlich.

Bei der Wanderung des Alkylrestes R vom Fe-Atom an eine der beiden enantiotopen CO-Gruppen und der Ausbildung der Fe—P-Bindung wird das Eisenatom zu einem Asymmetriezentrum [8]. Da alle eingesetzten Aminophosphinliganden ein stabiles (S)-konfiguriertes asymmetrisches C-Atom enthalten, ist bei der Darstellung der Komplexe 1–9 eine optische Induktion vom Liganden auf die Ausbildung der Metallkonfiguration zu erwarten, je nach Reaktionsbedingungen und Epimerisierungsgeschwindigkeit unter kinetischer oder thermodynamischer Kontrolle [9,10].

Stellt man die Komplexe 1–6, 8, 9 wie in Tabelle 1 angegeben dar und reinigt man die Reaktionsgemische chromatographisch ohne das Isomerenverhältnis zu verändern, so ergeben sich bei der ¹H-NMR-Integration Diastereomerenverhältnisse zwischen (+)₄₃₆/(-)₄₃₆ = 60/40 und 35/65. Dabei ist die Bildung der Komplexe 1, 5 und 6 mit Diastereomerenverhältnissen von (+)₄₃₆/(-)₄₃₆ = 44/56, 58/42 und 56/44 eindeutig kinetisch kontrolliert, so dass bei der asymmetrischen Synthese der Komplexe 5 und 6 die (+)₄₃₆-Isomeren, bei Komplex 1 das (-)₄₃₆-Isomere bevorzugt gebildet wird. Die Temperaturen für die Konfigurationsänderung am Fe-Atom für alle anderen Komplexe liegen so niedrig, dass bei ihrer Darstellung zumindest mit teilweiser Gleichgewichtseinstellung zu rechnen ist.

Diastereomerentrennung der Komplexe (+)₄₃₆- und (-)₄₃₆-CpFe(CO)(COR)-P(C₆H₅)₂NR'R* (1–6, 8, 9)

Frühere Untersuchungen ergaben, dass durch fraktionierte Kristallisation keine Anreicherung eines der beiden Diastereomeren (+)₄₃₆- und (-)₄₃₆-C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)P(C₆H₅)₂NCH₃R* (2a, b) zu erreichen ist [11]. Im Fall der Komplexe 1–6, 8, 9 zeigte sich, dass durch fraktionierte Kristallisation nur bei den Verbindungen 1 und 5 die Diastereomeren getrennt bzw. angereichert werden konnten. Dagegen liessen sich durch präparative Flüssigkeitschromatographie [2,7,12] bei allen neu dargestellten Verbindungen 1–6, 8, 9 die beiden Isomeren a und b in optisch reiner Form erhalten. Bei den Cyclopentadienyl-Verbindungen 1–6 werden dabei die (+)₄₃₆-Diastereomeren schneller eluiert als die (-)₄₃₆-Diastereomeren; bei den Indenyl-Verbindungen 8 und 9 ist dies umgekehrt.

Die optische Reinheit der Diastereomeren lässt sich ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmen, da je nach Verbindung die diastereotopen Verschiebungen der Signale der COR-, C₅H₅-, NCH₃- bzw. CCH₃-Protonen als Sonden herangezogen werden können. Zur weiteren Überprüfung der optischen Reinheit wurden die getrennten Isomeren an einer analytischen HPLC-Anlage, gekoppelt mit UV-Detektor und Schreibereinheit, chromatographiert [13]. Es wurde mit einer analytischen Säule (l 25 cm, Ø 3.2 mm), gefüllt mit Kieselgel Si 60 Lichrosorb 5 μ bei einem Druck von 30–40 bar gearbeitet. Lösungsmittel: Pentan/Benzol/Ether 5/1/1. Dadurch konnten noch Abweichungen von der optischen Reinheit festgestellt werden, die sich ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr erfassen liessen.

Auf Grund dieser Ergebnisse lässt sich folgende Reihe abnehmender Eignung der optisch aktiven Aminophosphine P(C₆H₅)₂NR'R* als Hilfsliganden zur Diastereomerentrennung der Komplexe 1–6, 8, 9 durch Flüssigkeitschromatographie aufstellen, die sich wesentlich von der bei den Mo-Komplexen C₅H₅-Mo(CO)(NO)P(C₆H₅)₂NR'R* gefundenen unterscheidet [7]: R' = H > CH₃ > CH₂C₆H₅ > CH₂CH₃.

(Fortsetzung s. S. 187)

TABELLE 1
 REAKTIONSBEDINGUNGEN, AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN SOWIE $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - UND $\nu(\text{C}=\text{O})$ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE 1-9

Verbind- ung	Reaktionsbedingungen			Ausbeute (%) ^a	Eigenschaften		IR-Spektren ^b	
	Lösungs- mittel	Reaktions- dauer (h)	Tempera- tur (°C)		Schmelz- punkt (°C)	Farbe	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1a, b	Benzol	60	65	40	140-141	gelb	KBr	1898, 1896
	THF	60	65	50			CHCl ₃	1924
2a, b	THF	40	65	65	86	orange	KBr	1946, 1927
							CHCl ₃	1912
3a, b	THF	48	50	35	65-67	orange-rot	CHCl ₃	1916
	CH ₃ CN	48	50	45			Toluol	1914
4a, b	THF	60	50	10	48-50	orange-rot	KBr	1910
	CH ₃ CN	60	50	20			CHCl ₃	1914
5a, b	CH ₃ CN	60	50	70	126	gelb	Toluol	1919
							KBr	1923
6a, b	CH ₃ CN	80	40	50	40-42	gelb	Toluol	1915
							KBr	1918
7a, b	CH ₃ CN	60	50	<1	-	gelb	CHCl ₃	1922
	THF	60	60	48	64-80	orange	Toluol	1918
8a, b	THF	60	60	60	72	orange	CHCl ₃	1918
							Toluol	1922
9a, b	THF	60	60	60	72	orange	KBr	1920
							CHCl ₃	1924
							Toluol	1926
							CHCl ₃	1911
							CHCl ₃	1916
							Toluol	1914

^a Bezogen auf CpFe(CO)₂R. ^b Beckman-Spektrometer 4240.

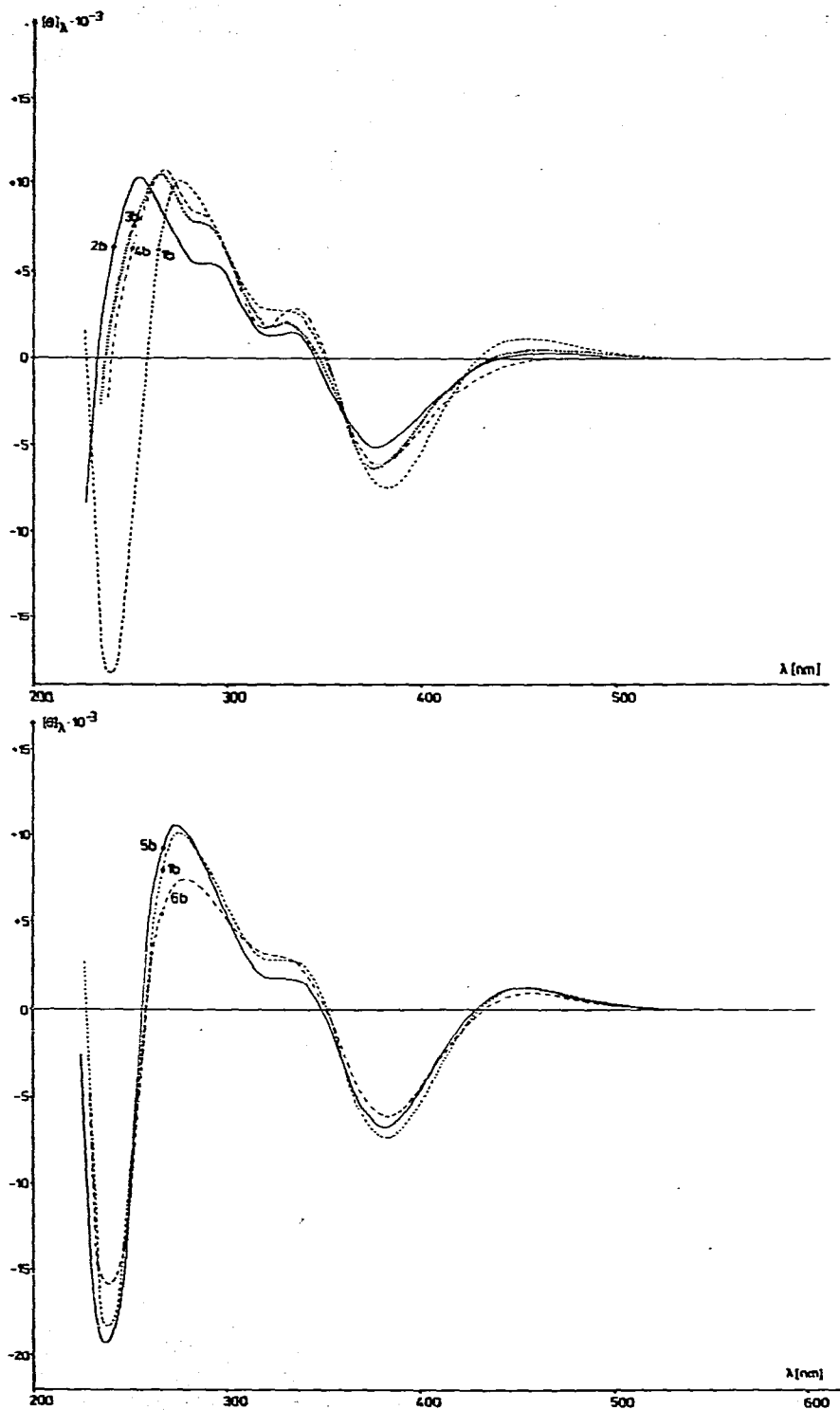


Fig. 1. CD-Spektren der $(-)_436$ -Komplexe 1–6b. Konzentration etwa 10^{-3} Mol/l in n-Hexan-Uvasol. Gerät Jasco J-40A.

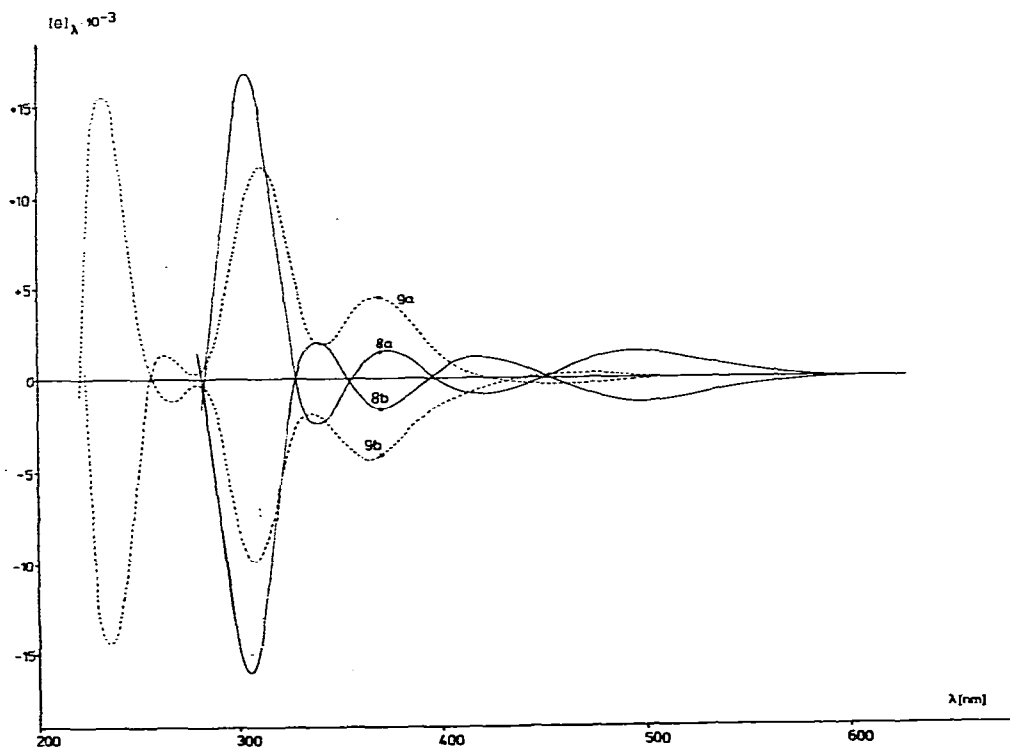
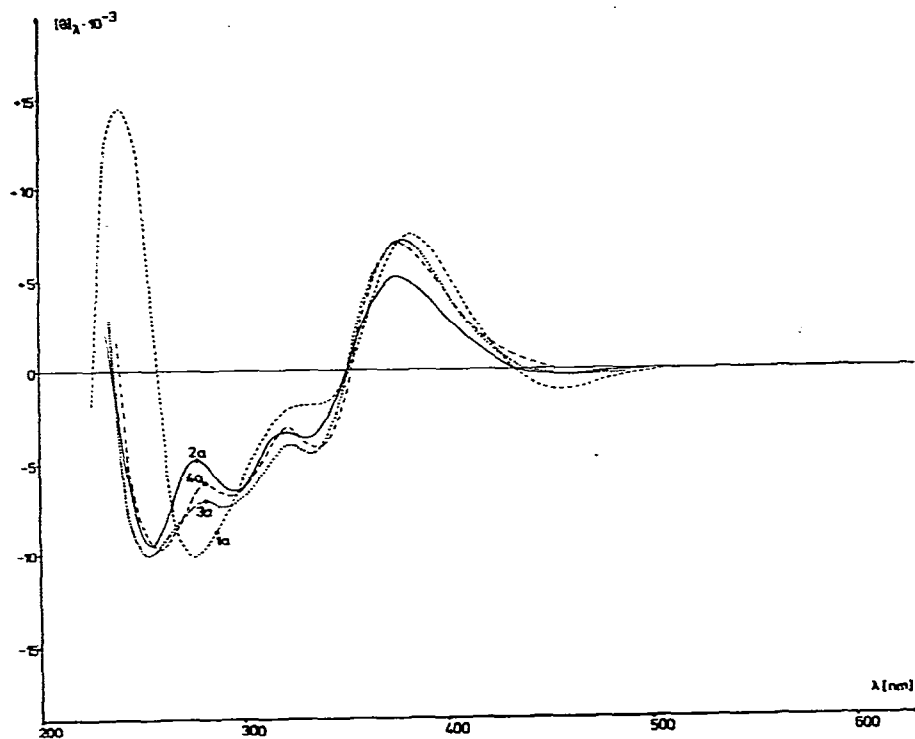


Fig. 2. CD-Spektren der (+)₄₃₆-Komplexe 1—4a und der (+)₄₃₆- und (-)₄₃₆-Komplexe 8a, 8b, 9a, 9b. Konzentration etwa 10^{-3} Mol/l in n-Hexan-Uvasol. Gerät Jasco J-40A.

TABELLE 2

SPEZIFISCHE DREHWERTE $[\alpha]_{436}^{20}$ DER VERBINDUNGEN 1–6, 8, 9 ERHALTEN DURCH (a) FLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE, (b) FRAKTIONIERTER KRISTALLISATION. Konzentration $3-4 \times 10^{-3}$ mol/l in Toluol, Perkin-Elmer-Polarimeter Modelle 141 M bzw. 241.

	(a)	(b)		(a)	(b)
1a	+2430°	—	5a	+2140°	—
1b	–2300°	–2420°	5b	–2190°	–2240°
2a	+1345°	—	6a	+2275°	—
2b	–1320°	—	6b	–2295°	—
3a	+1220°	—	8a	–220°	—
3b	–1425°	—	8b	+205°	—
4a	+1040°	—	9a	–890°	—
4b	–1000°	—	9b	+905°	—

Die zur Charakterisierung der Komplexe verwendeten spezifischen Drehwerte $[\alpha]_{436}^{20}$ der Isomeren der Verbindungen 2–4 und 9 liegen fast alle in der gleichen Grössenordnung. Bei den Komplexen 1, 5 und 6 sind die spezifischen Drehwerte der Diastereomeren nahezu doppelt so hoch, bei 8 dagegen relativ niedrig (Tab. 2).

Die grosse Ähnlichkeit der CD-Spektren der optisch reinen $(-)$ ₄₃₆-Diastereomeren (1–6) (Fig. 1) macht die Annahme derselben Konfiguration am Eisenatom für die Isomeren sehr wahrscheinlich. Figur 2 zeigt für die Komplexe 1–4a und 8a, b und 9a, b, dass die optisch reinen Diastereomeren, die sich nur in der Konfiguration am Fe-Atom unterscheiden, nahezu spiegelbildliche CD-Kurven aufweisen.

Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe 1–9 wurden in KBr sowie in CHCl_3 - und Toluollösung aufgenommen; ihre charakteristischen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Komplexe 2–4 und 6–9 weisen je eine Acetylbande mittlerer Intensität und eine scharfe Bande grosser Intensität im Bereich terminaler CO-Gruppen auf. Bei den Verbindungen 1 und 5 dagegen treten sowohl in Toluol als auch in KBr zwei scharfe $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden auf, im KBr-Spektrum von 1 ist auch die Acetylbande aufgespalten. Gegenüber den Verbindungen 2–4 sind die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenzen bei den Komplexen 1, 5–7 etwa $20-30 \text{ cm}^{-1}$ zu tieferen Wellenzahlen verschoben [3,14]. Im KBr-Spektrum 1 erscheint bei 3416 cm^{-1} eine scharfe Bande und bei 3316 cm^{-1} eine breite Bande, die auf freie und verbrückte NH-Streckschwingungen hinweisen. Die Komplexe 5 und 8 enthalten im IR-Spektrum die NH-Streckschwingung ebenfalls als breite Banden bei 3292 bzw. 3232 cm^{-1} , während Komplex 6 eine scharfe NH-Bande bei 3381 cm^{-1} zeigt. Die Ursache für die unerwarteten Aufspaltungen der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -, $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und $\nu(\text{NH})$ -Banden bei den Komplexen 1 und 5 ist nicht klar; auffallend jedoch ist der Zusammenhang mit der Trennbarkeit durch fraktionierte Kristallisation.

Die Diastereomeren a und b der Komplexe 1–6, 8, 9 unterscheiden sich in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 3). In allen Spektren ist deutlich eine Kopplung

TABELLE 3

¹H-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE 1-9; τ -WERTE IN PPM; KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz; MULTIPLIZITÄTEN: HOCHGESTELLTE ZIFFERN VOR DEN τ -WERTEN

Verbindung	CCH_3^c	NCH_2	NCH_3^d	$\text{NCH}_2\text{CH}_3^e$	COCH_3^f	CH	C_5H_5^g	C_6H_5
1a ^a	28,72(7)	—	—	—	27,29	m,4,57	25,92(1)	m,2,87
1b	29,02(7)	—	—	—	27,13	m,4,57	25,93(1)	m,2,97
2a ^a	28,42(7)	—	27,97(7)	—	27,43	m,4,53	25,83(1)	m,2,85
2b	28,68(7)	—	27,93(7)	—	27,42	m,4,57	25,88(1)	m,2,87
3a ^{a, h}	28,28(7)	m,7,1	—	39,61(7)	27,87(1)	m,4,42	25,87(1)	m,2,8
3b	28,60(7)	m,7,1	—	39,99(7)	27,33(1)	m,4,42	25,82(1)	m,2,8
4a ^a	28,57(7)	m,5,80	—	—	27,34	m,4,87	25,90(1)	m,3,03
4b	28,90(7)	m,5,80	—	—	27,40	m,4,87	26,03(1)	m,3,03

Verbindung	CCH_3	COCH_2	COCH_2CH_3	COCH	$\text{COGH}(\text{CH}_3)_2$	CH	C_5H_5	C_6H_5
5a ^a	28,96(6,9)	m,6,74	38,77(6,5)	—	—	m,4,79	25,88(1,3)	m,2,85
5b ^a	28,67(7,3)	m,7,05	39,13(7)	—	—	m,4,51	25,62(1,4)	m,2,66
5b ^a	28,66(6,9)	m,6,86	38,81(6,5)	—	—	m,4,79	25,88(1,3)	m,2,96
5b ^b	28,97(6,7)	m,7,05	39,16(7)	—	—	m,4,51	25,64(1,4)	m,2,78
6a ^b	28,68(7)	—	—	m,6,70	29,18(7,0)	m,5,93	25,62(1,4)	m,2,77
6b	28,85(7)	—	—	m,6,72	28,96(7,0)	m,5,93	25,62(1,4)	m,2,80

Verbindung	CCH_3	NCH_3	COCH_3	CH	HAA'	HB	C_6H_5
8a ^{a, h}	29,12(7)	—	27,43	m,6,21	25,20(2)	35,37	m,3,03
9b	28,97(7)	—	27,33	m,6,21	25,17(2)	35,43	m,2,89
9a ^{a, h}	28,99(7)	28,15(7)	27,58	m,6,12	m,5,55	35,72	m,3,09
9b	28,59(7)	28,15(7)	27,65	m,6,12	m,5,52	35,72	m,3,09

^a Lösungsmittel: C_6D_6 ; int. TMS. ^b Lösungsmittel: CD_3COCD_3 ; int. TMS. ^c $J(\text{GHCH}_3)$. ^d $J(\text{PNCH}_3)$. ^e $J(\text{CH}_2\text{CH}_3)$. ^f $J(\text{PFcCOCH}_3)$. ^g $J(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeP})$. ^h Gerät Varian T60A; alle anderen Spektren Gerät Druker WH 90.

TABELLE 4

 AUSZÜGE AUS DEN MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE 1-6, 8 UND 9: *m/e*-WERTE (rel. Int. in %)^b

	1	2	3	4	5	6	8	9
[M] ⁺ ^a	497(7)	511(12)	525(8)	587 ^c	511(7)	252(3)	547(3)	561(2)
[M - R] ⁺	482(9)	496(10)	510(7)	—	482(53)	482(62)	532(1)	546(1)
[M - CO] ⁺	469(7)	483(8)	497(3)	—	—	—	519(3)	533(0.1)
[M - 2 CO] ⁺	441(20)	455(11)	469(4)	—	—	—	491(2)	505(0.1)
[M - COR] ⁺	—	—	—	—	—	454(1)	—	—
[M - 2 CO, R] ⁺	426(93)	440(66)	454(38)	516(1)	426(100)	426(100)	476(11)	490(5)
[Fe(CO)P(C ₆ H ₅) ₂ NR'R''] ⁺	389(13)	403(19)	—	—	389(21)	389(6)	389(2)	439(2)
[FeP(C ₆ H ₅) ₂ NR'R''] ⁺	361(100)	375(71)	389(41)	451(1)	361(86)	361(26)	361(100)	375(7)
[Cp*FeP(C ₆ H ₅) ₂ NR' ⁺	321(24)	335(4)	—	—	321(19)	321(14)	371(3)	—
[P(C ₆ H ₅) ₂ NR'R''] ⁺	305(5)	319(48)	333(81)	395(100)	305(11)	305(6)	305(19)	319(64)
[Cp*FeP(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	306(14)	—	—	—	—	—	—
[C ₅ H ₅ FeCH(CH ₃)CH ₂ (C ₆ H ₅)] ⁺	—	—	—	318(2)	—	—	—	—
[P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺	262(6)	262(100)	262(86)	262(66)	262(12)	262(7)	262(19)	262(100)
[Cp*FeCH(C ₆ H ₅)(CH ₃)] ⁺	240(15)	—	240(17)	—	240(12)	240(8)	—	—
[P(C ₆ H ₅) ₂ NR' ⁺	—	214(76)	214(86)	—	—	—	—	—
[Cp*Fe(CO) ₂ R] ⁺	192(4)	192(53)	192(100)	192(74)	—	—	242(17)	242(73)

^a [M]⁺ = Molekülion. ^b Isotopenkorrigiert; bezogen auf ⁵⁶Fe 91.68%. ^c Durch Felddesorption nachweisbar.

$J(\text{P}-\text{C}_5\text{H}_5)$ von etwa 1 Hz erkennbar. Die Kopplung der COCH_3 -Gruppe mit dem Phosphoratom in Komplex 3 ist mit 1 Hz etwas grösser als die entsprechende Kopplung in den Komplexen 1, 2, 4, 8 und 9. In den Spektren der Komplexe 1–6 sind die CH_3 - und C_5H_5 -Signale der $(+)$ ₄₃₆-Diastereomeren zu tieferem Feld verschoben. Die nichtäquivalenten CH_3 -Gruppen der Isopropylreste in den Diastereomeren 6a und 6b ergeben je zwei Dubletts. Auch die Multipletts der aromatischen Protonen in den Spektren der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHR}^*$ -enthaltenden Verbindungen 1, 5 und 6 unterscheiden sich für die einzelnen Diastereomeren charakteristisch. Während die $(+)$ ₄₃₆-Isomeren in C_6D_6 nur ein intensives Signal aufweisen, ergeben die $(-)$ ₄₃₆-Isomeren zwei intensive Signale.

Die Massenspektren der Komplexe 1–3, 5, 6, 8 und 9 weisen alle als höchsten m/e -Wert den Molekülpeak mit schwacher Intensität auf. Bei Komplex 4 entspricht im 70 eV-Massenspektrum bei Elektronenstossionisation der höchste m/e -Wert dem Fragment $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{R}^{*+}$. Mit dem Felddesorptionsverfahren konnte aber auch für Komplex 4 der Molekülpeak gesichert werden (Tabelle 4). Der Zerfall der Acetyl-Komplexe 1–4, 8 und 9 beginnt grösstenteils mit der Abspaltung eines CO-Liganden (Weg I) oder mit dem Verlust der CH_3 -Gruppe (Weg II); die Verbindungen 5 und 6 zerfallen dagegen ausschliesslich über die Abspaltung des Alkylrestes R des Acylliganden (Weg II). Während die Komplexe 1–4 auch noch über Weg III, Austritt des Phosphins unter Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3^+$ fragmentieren können, findet sich in den Massenspektren von 5 und 6 kein Peak der entsprechenden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ -Verbindungen. Bei den Komplexen 1–4, 8 und 9 weisen die Fragmente $\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^{*+}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^{*+}$ bzw. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}^+$, bei 5 und 6 dagegen $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeP}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NHR}^{*+}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ bzw. $\text{FeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^{*+}$ die höchsten Intensitäten aller eisenhaltigen Bruchstücke auf.

Das Zerfallsmuster, die relativen Intensitäten des Fragments $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2^+$ und das Fehlen des Fragments $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}^+$ für $\text{R} > \text{CH}_3$ deuten auf eine zunehmende Labilisierung der Fe–COR-Gruppierung mit steigender Grösse des Alkylrestes R hin. Die Phosphinliganden $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NR}'\text{R}^*$ fragmentieren nach einem für Aminophosphine charakteristischen Zerfallsmuster; dabei tritt auch der durch 1-3-Phenylwanderung verursachte Peak von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bei m/e 262 auf [7].

Konfigurationsstabilität

Wie bereits für die Komplexe 2a und 2b gezeigt [2], tritt ausgehend von den reinen Isomeren *a* bzw. *b* der Verbindungen 1–6 in Lösung zunächst eine Gleichgewichtseinstellung mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ und anschliessend die Epimerisierung $a \rightleftharpoons b$ ein, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit als von den Resten R und R' abhängig erwies. Über die kinetischen Messungen und Ligandenaustauschexperimente wird in einer gesonderten Arbeit berichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

TABELLE 5
ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE 1–6, 8 UND 9

Verbindung	Summenformel	C, H, N-Analysen (Gef. (ber.) (%))			Mol. Gew. (Gef. (ber.))
		C	H	N	
1a, b	C ₂₈ H ₂₈ FeNO ₂ P (497.2)	67.55 (67.63)	5.64 (5.67)	2.82 (2.82)	504 ^a 497 ^b (497)
2a, b	C ₂₉ H ₃₀ FeNO ₂ P (511.4)	68.23 (68.11)	5.89 (5.91)	2.69 (2.74)	511 ^b (511)
3a, b	C ₃₀ H ₃₂ FeNO ₂ P (525.4)	68.52 (68.58)	6.08 (6.14)	2.66 (2.67)	525 ^b (525)
4a, b	C ₃₅ H ₃₄ FeNO ₂ P (587.4)	71.78 (71.62)	5.78 (5.84)	2.33 (2.39)	587 ^c (587)
5a, b	C ₂₉ H ₃₀ FeNO ₂ P (511.4)	68.23 (68.11)	5.77 (5.91)	2.76 (2.74)	511 ^b (511)
6a, b	C ₃₀ H ₃₂ FeNO ₂ P (525.4)	68.40 (68.58)	6.08 (6.14)	2.65 (2.67)	525 ^b (525)
8a, b	C ₃₂ H ₃₀ FeNO ₂ P (547.4)	70.80 (70.21)	5.69 (5.52)	2.54 (2.56)	547 ^{b, c} (547)
9a, b	C ₃₃ H ₃₂ FeNO ₂ P (561.4)	70.37 (70.60)	5.71 (5.75)	2.47 (2.49)	561 ^b (561)

^aOsmometrisch in Toluol. ^bMassenspektroskopisch. ^cMassenspektroskopisch durch Felddesorption.

Darstellung der Komplexe CpFe(CO)(COR)P(C₆H₅)₂NR'R* (1–9)

5 mmol CpFe(CO)₂R und die äquimolare Menge an P(C₆H₅)₂NR'R* werden unter rigorosem Lichtausschluss in 50 ml THF, Benzol oder Acetonitril auf 40–65°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei von gelb-orange nach tief orange-rot. Zur Reinigung wird jeweils an SiO₂ chromatographiert. Mit Benzol laufen als breite gelbe Zone CpFe(CO)₂R und nicht umgesetztes Phosphin. Die Komplexe CpFe(CO)(COR)P(C₆H₅)₂NR'R* lassen sich mit einem Gemisch aus Benzol/Ether 10/1 als gelbe bis tieforange Zonen eluieren. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Verbindungen tritt beim Abziehen des Lösungsmittels ein starkes Aufschäumen der Rückstände ein, die sich durch Rühren mit Pentan in pulvrige Form überführen lassen.

Die jeweiligen Reaktionsbedingungen sowie die Ausbeuten und Eigenschaften der Komplexe enthält Tabelle 1, die analytischen Daten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Diastereomerentrennung der Komplexe C₅H₅Fe(CO)(COR)P(C₆H₅)₂NR'R* (1a/1b und 5a/5b)

2 g des Diastereomerengemisches von C₅H₅Fe(CO)(COCH₃)P(C₆H₅)₂NHR* 1a, b werden in einem Gemisch aus 15 ml Pentan, 3 ml Benzol und 3 ml Ether gelöst und auf –30°C abgekühlt. Dabei kristallisiert das schwererlösliche Isomere aus, bei langsamer Kristallisation in grossen orangen Kristallen, bei rascher Kristallisation in Form von gelben Nadeln. Nach 24 Stunden sind etwa 40% des schwererlöslichen (–)₄₃₆-drehenden Diastereomeren 1b auskristallisiert; nach einer Woche haben sich über 90% kristallin ausgeschieden. In der Mutterlauge bleibt das leichterlösliche (+)₄₃₆-drehende Isomere 1a angereichert zurück. Zur Trennung der Diastereomeren von C₅H₅Fe(CO)(COCH₂CH₃)P(C₆H₅)₂NHR*

(5a, b) genügt es, 2 g des Diastereomerengemisches mit dem obigen Lösungsmittelgemisch zu versetzen und 30 Minuten bei Raumtemperatur zu rühren. Das schwererlösliche (–)₄₃₆-Isomere 5b scheidet sich dabei als gelbes Pulver ab, während sich in der Lösung das leichterlösliche (+)₄₃₆-Isomere 5a stark anreichert.

Diastereomerentrennung der Komplexe CpFe(CO)(COR)P(C₆H₅)₂NR'R (1–6, 8, 9) durch präparative Flüssigkeitschromatographie*

Die Chromatographie wurde an Merck Lobar Fertigsäulen Typ B (Li Chroprep Si 60, 40–63 μ) durchgeführt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wurden zwei Säulen hintereinandergeschaltet. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Pentan, Benzol und Ether im Verhältnis 5/1/1, das mit einem Druck von 1.5–2.5 bar durch die Säulen gepresst wurde. Trägt man pro Ansatz Mengen von 100–300 mg auf, so genügt der Durchlauf durch 2 Säulen zur Trennung. Bei Mengen von 1–1.5 g empfiehlt es sich, zur Verbesserung der Trennung den Durchlauf durch das Zweisäulensystem wie folgt zu wiederholen: Ist die Substanz vollständig in Säule 2 überführt, so schliesst man die Lösungsmittelpumpe oben an Säule 2 an und verbindet das Ende von Säule 2 wieder mit dem Anfang von Säule 1. Im Verlauf der Chromatographie liessen sich für die Komplexe 1, 2 und 4–6 deutlich, für die Verbindung 3 nur andeutungsweise zwei Zonen erkennen. Die optisch reinen Produkte befinden sich in der Spitze bzw. am Ende der Zonen. Um optisch reine Verbindungen zu erhalten, ist es jedoch in allen Fällen erforderlich, den Überlappungsbereich der Zonen herauszuschneiden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Dynamit Nobel AG für Unterstützung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 H. Brunner, I. Bauer und R. Lukas, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1418.
- 2 H. Brunner und H. Vogt, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1231.
- 3 J.P. Bibler und A. Wojcicki, Inorg. Chem., 5 (1966) 889.
- 4 A. Wojcicki, Advan. Organometal. Chem., 11 (1973) 87.
- 5 T.S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 3 (1956) 104.
- 6 H. Brunner und W. Rambold, Angew. Chem., 85 (1973) 1118; Angew. Chem. Int. Ed., 12 (1973) 1013.
- 7 H. Brunner und J. Doppelberger, Chem. Ber., 111 (1978) 673.
- 8 H. Brunner und M. Vogel, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 169.
- 9 H. Brunner, W.A. Herrmann und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C11.
- 10 H. Brunner, Acc. Chem. Res., 12 (1979) 250.
- 11 H. Brunner, M. Muschiol und W. Nowak, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 407.
- 12 H. Brunner und J. Doppelberger, Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (1975) 923.
- 13 Die Anlage wurde uns freundlicherweise von der Firma Kontzon zur Verfügung gestellt.
- 14 G. Booth und J. Chatt, Proc. Chem. Soc., (1961) 67.