

## OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

### LXXXV \*. DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND KONFORMATIONSANALYSE VON OPTISCH AKTIVEN CpCo-KOMPLEXEN

HENRI BRUNNER\*, GEORG RIEPL,

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

REINHARD BENN und ANNA RUFÍNSKA

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Februar 1983)

#### Summary

The Schiff bases from 2-pyridine-carbaldehyde, 2-acetylpyridine, 2-benzoylpyridine, 2-pyrrole-carbaldehyde, and 2-acetylpyrrole with (-)-1-phenylethylamine and (-)-3-aminomethylpinane were synthesized. The pyridine Schiff bases  $\alpha$ - $\gamma$  were used as neutral compounds and the pyrrole Schiff bases  $\delta$ H- $\zeta$ H were used as anions  $\delta$ - $\zeta$  in the reaction with  $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$  and  $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{I}$ . In place of the covalently bonded iodine ligand different monodentate ligands b-p were incorporated. Compounds of the type  $\text{CpCo}(\alpha\text{-}\zeta)(a\text{-}p)$  and  $[\text{CpCo}(\alpha\text{-}\zeta)(a\text{-}p)]\text{X}$  with  $\text{X} = \text{I}, \text{PF}_6$  are formed.

All the complexes consist of pairs of diastereomers differing only in the Co configuration. The diastereomers exhibit different  $^1\text{H}$  NMR spectra. The Co configuration in all the compounds is labile except the  $\text{C}_3\text{F}_7$  derivatives. A conformational analysis establishes which of the diastereomers is the thermodynamically more stable one, on the basis of the following arguments and methods: NOE-difference spectroscopy, diastereomer ratios at equilibrium, chemical shifts of the Cp signals, and CD spectra.

#### Zusammenfassung

Die Schiffbasen aus 2-Pyridin-carbaldehyd, 2-Acetylpyridin, 2-Benzoylpyridin, 2-Pyrrol-carbaldehyd und 2-Acetylpyrrol mit (-)-1-Phenylethylamin und (-)-3-Aminomethylpinan wurden dargestellt. Die Pyridin-Schiffbasen  $\alpha$ - $\gamma$  wurden neutral, die Pyrrol-Schiffbasen  $\delta$ H- $\zeta$ H in Form ihrer Anionen  $\delta$ - $\zeta$  mit  $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$  und  $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{C}_3\text{F}_7)\text{I}$  umgesetzt. Anstelle des kovalent gebundenen Iod-Liganden a wurden verschiedene einzähnige Liganden b-p eingeführt. Dabei entstehen Verbin-

\* LXXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

dungen des Typs  $\text{CpCo}(\alpha\text{-}\zeta)(a\text{-}p)$  und  $[\text{CpCo}(\alpha\text{-}\zeta)(a\text{-}p)]\text{X}$ , mit  $\text{X} = \text{I}, \text{PF}_6$ .

Alle Komplexe bestehen aus Diastereomerenpaaren, die sich nur in der Co-Konfiguration unterscheiden. Die Diastereomeren ergeben unterschiedliche  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Bis auf die  $\text{C}_3\text{F}_7$ -Derivate erweist sich die Co-Konfiguration in allen Verbindungen als labil. Eine Konformationsanalyse klärt, welches der Diastereomeren das thermodynamisch stabilere ist, auf der Basis folgender Argumente und Methoden: NOE-Differenzspektroskopie, Diastereomerenverhältnisse im Gleichgewicht, chemische Verschiebungen der Cp-Signale und CD-Spektren.

## Einleitung

In den letzten Jahren ist eine grosse Zahl von Diastereomerenpaaren getrennt worden, die sich nur in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden [2]. Viele der Diastereomeren sind bezüglich der Metallkonfiguration stabil. Die Diastereomeren von quadratisch-pyramidalen  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Chelat-Verbindungen wandeln sich dagegen leicht ineinander um, wobei die Diastereomeregleichgewichte sehr unterschiedlich liegen können [2,3]. Aufschlüsse über die Stabilität der Diastereomeren in  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -thioamidato- und -amidinato-Komplexen, die ein am Metall gebundenes Stickstoffatom mit einem 1-Phenylethylrest enthalten, ergaben sich aus Konformationsanalysen über die Wechselwirkung der  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Gruppe mit Substituenten des Chelatrings, mit dem Cp-Rest und den Carbonylgruppen [1,4–9]. Für diese Konformationsanalysen wurden bisher folgende Methoden eingesetzt: Einkristallröntgenstrukturanalysen, die Analyse der Diastereomeregleichgewichte und der chemischen Verschiebungen der Cp-Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie die NOE-Differenz-Spektroskopie. Die Konformationsanalysen wurden inzwischen auf fünfgliedrige Chelatränge ausgedehnt [10–12]; sie beschränken sich aber bisher auf  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Verbindungen.

Es wurde daher nach einem System gesucht, das folgende Bedingungen erfüllt:

(i) planare Chelatliganden verschiedenen Typs sollten verwendbar sein, die das für die Konformationsanalyse erforderliche Strukturmerkmal, den  $(S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Rest am metallgebundenen Stickstoff, enthalten;

(ii) ein chirales Metallatom ( $R$ ) bzw. ( $S$ ) mit labiler Konfiguration sollte vorhanden sein, damit sich die Diastereomeregleichgewichte  $(R,S) \rightleftharpoons (S,S)$  einstellen können;

(iii) ein Cp-Rest sollte vorhanden sein, in dessen chemischer Verschiebung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sich die beiden Diastereomeren ( $R,S$ ) und ( $S,S$ ) mit entgegengesetzter Metallkonfiguration unterscheiden;

(iv) einer der Liganden am Metallatom sollte in weiten Grenzen variierbar sein, um den Einfluss sterischer und elektronischer Faktoren testen zu können;

(v) neutrale und salzartige Verbindungen sollten in die Untersuchungen einzubeziehen sein, um die Auswirkung von Ionenanziehung auf die Konformationsgleichgewichte abschätzen zu können.

In der vorliegenden Arbeit werden Darstellung und Charakterisierung von Co-Verbindungen beschrieben, die diesen Bedingungen genügen. Diastereomereentrennungen, Gleichgewichtseinstellungen,  $^1\text{H-NMR}$ -Argumente und NOE-Messungen werden ausgeführt, soweit sie für eine erste orientierende Konformationsanalyse dieser neuen Verbindungen von Belang sind.

## Komplextypen und Isomerisierung

Das prochirale  $C_5H_5Co(CO)I_2$  wurde mit den Chelatliganden  $\alpha$ - $\zeta$  (Schema 1) umgesetzt, die sich von den Schiffbasen aus den optisch aktiven primären Aminen (–)-1-Phenylethylamin bzw. (–)-3-Aminomethylpiperin und 2-Pyridin- bzw. 2-Pyrrol-carbaldehyd ableiten. Dabei substituiert der zweizählige Ligand, gleichgültig ob er neutral  $\alpha$ - $\gamma$  oder anionisch  $\delta$ - $\zeta$  eingesetzt wird, die Carbonylgruppe und einen der beiden enantiotopen Iod-Liganden. Die neutralen Chelatliganden  $\alpha$ - $\gamma$  ergeben dabei Kationen, die sich in Form ihrer Iodid- oder  $PF_6$ -Salze isolieren lassen. Die anionischen Chelatliganden  $\delta$ - $\zeta$  führen zu chromatographierbaren Neutralkomplexen. Von beiden Verbindungstypen ist in der oberen Hälfte von Schema 2 je ein repräsentatives Beispiel abgebildet.

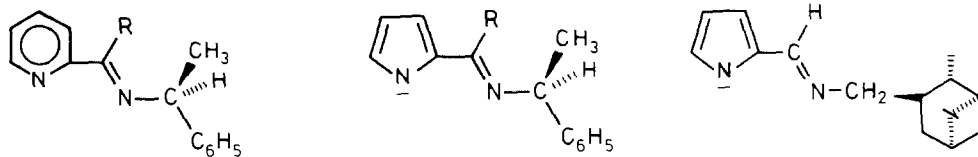
Alle 6 eingesetzten zweizähligen Liganden  $\alpha$ - $\zeta$  enthalten zwei verschiedene Stickstoffatome, das Pyridin/Pyrrrol-*N*-Atom und das Imin-*N*-Atom. Das Cobalt-Atom wird daher bei der Chelatbildung zu einem neuen Asymmetriezentrum, das in (*R*)-oder (*S*)-Konfiguration auftreten kann. Da zur Darstellung der Chelatliganden  $\alpha$ - $\zeta$  die optisch reinen Amine (–)-1-Phenylethylamin und (–)-3-Aminomethylpiperin als Aminkomponente verwendet wurden, bestehen die sich bildenden Komplexe aus Diastereomerenpaaren, die sich nur in der Konfiguration am Co-Atom unterscheiden und die mit A (Isomeres mit dem Hochfeld-Cp-Signal) und B (Isomeres mit dem Tieffeld-Cp-Signal) bezeichnet werden sollen.

Der bei der Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)I_2$  mit den zweizähligen Liganden  $\alpha$ - $\zeta$  am Cobalt-Atom verbleibende Iod-Liganden a kann durch eine Vielzahl anionischer Liganden b–h oder neutraler Liganden i–p verdrängt werden. Von den dabei entstehenden neutralen oder ionischen Komplexen ist in der unteren Hälfte von Schema 2 je ein charakteristisches Beispiel wiedergegeben.

Unter den Strukturformeln in Schema 2 sind auch die in dieser Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen für die dargestellten Verbindungen angeführt. Bei Neutralkomplexen folgt auf die CpCo-Gruppierung in Klammern der jeweilige zweizählige Ligand in griechischen Buchstaben, gefolgt vom eingeklammerten einzähligen Liganden in lateinischen Buchstaben, die in Schema 1 näher definiert sind. Ist der Komplex ein Kation, so steht er in eckigen Klammern, ergänzt vom jeweiligen Anion I oder  $PF_6$ .

Die in Schema 2 dargestellten und mit a bezeichneten Diastereomeren haben alle die gleiche relative Konfiguration am Co-Atom. Zur Spezifikation der absoluten Konfiguration am Co-Atom wird das (*R,S*)-System angewandt [13,14], mit der Erweiterung, dass für die Einordnung des  $\pi$ -gebundenen  $C_5H_5$ -Liganden die Ordnungszahlen aller 5 an das Co-Atom gebundenen C-Atome zusammengezählt werden [15,16]. Damit ergibt sich bezüglich  $C_5H_5$  und Chelatligand für alle beschriebenen Komplexe folgende Prioritätsreihenfolge  $C_5H_5 > \text{Imin-}N$  des Chelatliganden  $> \text{Pyridin/Pyrrrol-}N$  des Chelatliganden [17], in die noch die einzähligen Liganden a–p entsprechend der Ordnungszahl ihrer an das Co-Atom gebundenen Atome einzufügen sind. Die Iod- und Bromliganden a und b rücken an die Spitze, so dass den beiden Komplexen in der oberen Hälfte von Schema 2 (*R*)-Konfiguration am Co-Atom zuzuordnen ist. Die einzähligen Liganden c und e–n sind zwischen  $C_5H_5$  und Imin-*N* einzugliedern; die drei Komplexe in der unteren Hälfte von Schema 2 haben daher (*S*)-Konfiguration am Co-Atom. Die einzähligen Liganden d, o und p stehen in der Prioritätsreihe an letzter Stelle und führen daher bei gleicher relativer Konfiguration wie in Schema 2 zu (*S*)-Konfiguration am Co-Atom.

## SCHEMA 1



R	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$

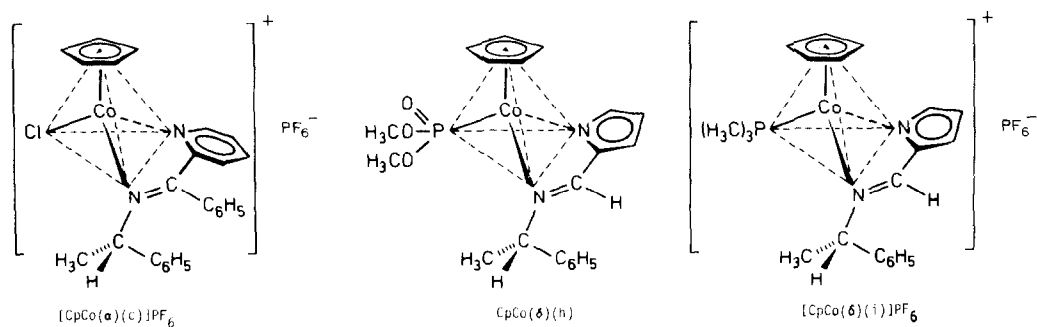
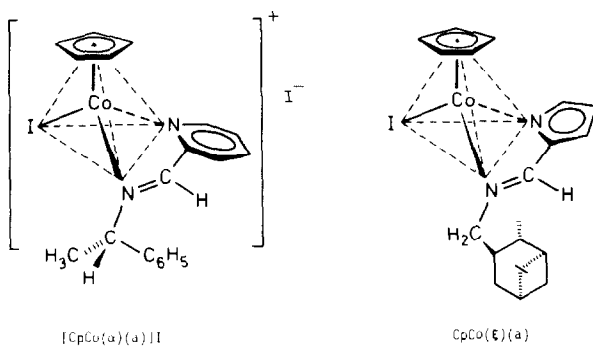
R	H	CH <sub>3</sub>
	$\delta$	$\epsilon$

 $\zeta$ 

I	Br	Cl	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	NO <sub>2</sub>	SCN	CH <sub>3</sub> COO	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
a	b	c	d	e	f	g	h

P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	P(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	CNCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CNC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
i	j	k	l	m	n	o	p

## SCHEMA 2



## Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Ausgehend von  $C_5H_5Co(CO)I_2$  ergeben Umsetzungen mit den Liganden  $\alpha$ - $\gamma$  in Benzol unter CO-Entwicklung die braunen bis schwarzen Verbindungen  $[CpCo(\alpha-\gamma)(a)]I$ . Diese können mit  $NH_4PF_6$  in die noch schwerer löslichen  $PF_6$ -Salze  $[CpCo(\alpha-\gamma)(a)]PF_6$  umgefällt werden. Beide Salztypen sind völlig unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln,  $CHCl_3$ , Ether und Wasser. Sie sind schlecht bis mässig gut löslich in Alkoholen, Aceton, Trifluoressigsäure,  $CH_2Cl_2$  und THF. Gute Lösungsmittel sind  $POCl_3$ ,  $CH_3CN$  und  $CH_3NO_2$ . Lösungsmittel wie DMSO, HMPT und Pyridin zersetzen die Komplexe mehr oder weniger schnell, wobei in der Reihe  $\alpha \rightarrow \gamma$  eine deutliche Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit beobachtet wird. Die Verbindungen sind im Festzustand kurze Zeit licht- und luftstabil, zersetzen sich jedoch bei Luftzutritt rasch in Lösung.

Umsetzung der  $PF_6$ -Salze  $[CpCo(\alpha-\gamma)(a)]PF_6$  mit  $SOCl_2$  führt zu den Komplexen  $[CpCo(\alpha-\gamma)(c)]PF_6$ , die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich, in polaren jedoch gut löslich sind. Die in Lösung schwach luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wandeln sich bei Zugabe von KI schnell wieder in die Verbindungen  $[CpCo(\alpha-\gamma)(a)]PF_6$  um.

Setzt man  $C_5H_5Co(CO)I_2$  mit dem Natriumsalz der Pyrrolimine  $\delta H$ - $\zeta H$  um, erhältlich durch Reaktion mit NaH in Ether, so entstehen unter CO-Entwicklung die Neutralkomplexe  $CpCo(\delta-\zeta)(a)$ , die in Petrolether und Ether schwer löslich, in polaren organischen Solventien und in Benzol jedoch gut löslich sind. Ähnlich wurden die  $C_3F_7$ -Derivate  $CpCo(\delta-\epsilon)(d)$  dargestellt, von denen der Vertreter  $CpCo(\delta)(d)$  bereits beschrieben ist [18].

Auch in den Verbindungen  $CpCo(\delta-\epsilon)(a)$  kann der Iodid-Ligand durch andere anionische oder neutrale Liganden ersetzt werden. So führen Umsetzungen mit einem Überschuss an  $NaNO_2$  oder  $KSCN$  in THF/Methanol zu den Komplexen  $CpCo(\delta)(e)$  oder  $CpCo(\epsilon)(f)$ , die chromatographisch von den Edukten abgetrennt werden können. Ein vollständiger Ersatz des Iod- durch den Acetat-Liganden gelingt, wenn man das Iodid mit Hilfe von Silberoxid in Gegenwart von Essigsäure entfernt. Man erhält so den aus Petrolether/Benzol kristallisierbaren reaktiven Komplex  $CpCo(\delta)(g)$ , ein günstiges Ausgangsprodukt für den Einbau einer Vielzahl anderer einzähniger Liganden. Während das Iodid in  $CpCo(\delta)(a)$  auch durch einen Überschuss  $KBr$  nicht zu verdrängen ist, wird das Acetat in  $CpCo(\delta)(g)$  bei der Umsetzung mit  $KBr$  rasch durch Bromid ersetzt.  $CpCo(\delta)(b)$  ist auf diese Weise in hohen Ausbeuten erhältlich.

Im Neutralkomplex  $CpCo(\delta)(a)$  lässt sich das Iodid auch durch Neutralliganden substituieren. Mit den Phosphor-Liganden  $i$ - $n$  und Isonitrilen  $o$  und  $p$  erhält man ausgehend von  $CpCo(\delta)(a)$  die ionischen Komplexe  $[CpCo(\delta)(i-p)]I$ , in denen das  $I^-$  als Gegenion leicht durch  $PF_6^-$  ersetzt werden kann. Diese in unpolaren Lösungsmitteln unlöslichen, in Alkoholen mässig löslichen und in  $CH_2Cl_2$ , THF gut löslichen Verbindungen sind in Falle der Phosphin-Komplexe rote bis braune, kristalline, stabile Verbindungen, im Falle der Isonitril-Komplexe jedoch dunkelbraune, nicht kristalline, leicht zersetzliche Stoffe.

Mit  $P(OCH_3)_3$  reagiert  $CpCo(\delta)(a)$  in einer Art Michaelis-Arbusov-Reaktion unter Abspaltung von  $CH_3I$  zu dem Neutralkomplex  $CpCo(\delta)(h)$  ab, der nach Chromatographie als leicht löslicher roter Feststoff anfällt.

Die Schmelzpunkte und Analysen der neu dargestellten Komplexe enthält Tab. 1.

TABELLE 1

## SCHMELZPUNKTE UND ANALYTISCHE DATEN DER LIGANDEN UND KOMPLEXE

	Fp (°C)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
		C	H	N
$\gamma$ H	–	83.31 (83.88)	6.41 (6.34)	10.09 (9.78)
$\epsilon$ H	–	79.16 (79.21)	7.91 (7.60)	
$\zeta$ H	–	78.71 (78.64)	9.82 (9.90)	11.48 (11.46)
[CpCo( $\alpha$ )(a)]I	114 (Zers.)	39.02 (38.80)	3.43 (3.26)	
[CpCo( $\alpha$ )(a)]PF <sub>6</sub>	175 (Zers.)	37.36 (37.65)	3.36 (3.10)	
[CpCo( $\beta$ )(a)]I	153	39.55 (39.89)	3.52 (3.52)	
[CpCo( $\beta$ )(a)]PF <sub>6</sub>	210 (Zers.)	38.48 (38.73)	3.69 (3.41)	
[CpCo( $\gamma$ )(a)]I	163 (Zers.)	44.98 (45.21)	3.53 (3.49)	
[CpCo( $\gamma$ )(a)]PF <sub>6</sub>	155 (Zers.)	43.53 (44.01)	3.56 (3.40)	
[CpCo( $\beta$ )(c)]PF <sub>6</sub>	180 (Zers.)	45.03 (45.43)	4.05 (4.00)	5.38 (5.30)
CpCo( $\delta$ )(a)	174 (Zers.)	48.32 (48.24)	3.98 (4.05)	6.46 (6.25)
CpCo( $\epsilon$ )(a)	154	49.01 (49.37)	4.56 (4.36)	6.03 (6.06)
CpCo( $\delta$ )(h)	137	55.43 (55.82)	5.35 (5.20)	6.33 (6.51)
CpCo( $\epsilon$ )(d)	99	52.35 (52.39)	3.98 (4.00)	5.54 (5.55)
[CpCo( $\delta$ )(i)]I	175 (Zers.)	47.84 (48.10)	5.02 (5.19)	4.95 (5.34)
[CpCo( $\delta$ )(i)]PF <sub>6</sub>	210 (Zers.)	46.46 (46.51)	5.07 (5.02)	5.18 (5.17)
[CpCo( $\delta$ )(j)]PF <sub>6</sub>	196	49.24 (49.33)	5.69 (5.69)	4.88 (4.79)
[CpCo( $\delta$ )(k)]I	62 (Zers.)	55.47 (55.39)	7.08 (6.97)	4.13 (4.31)
[CpCo( $\delta$ )(k)]PF <sub>6</sub>	176	53.63 (53.90)	6.52 (6.78)	4.35 (4.19)
[CpCo( $\delta$ )(l)]I	–	53.61 (53.26)	5.07 (4.98)	4.50 (4.77)
[CpCo( $\delta$ )(l)]PF <sub>6</sub>	190	51.64 (51.67)	5.07 (4.84)	5.00 (4.63)
[CpCo( $\delta$ )(m)]PF <sub>6</sub>	90 (Zers.)	55.50 (55.87)	4.88 (4.69)	4.16 (4.20)
[CpCo( $\delta$ )(n)]I	–	60.68 (60.86)	4.68 (4.68)	3.55 (3.94)
[CpCo( $\delta$ )(n)]PF <sub>6</sub>	201 (Zers.)	59.19 (59.35)	4.63 (4.57)	3.84 (3.85)

## Spektren der Komplexe

Die C=N-Valenzschwingungen der Azomethingruppierung in den Liganden  $\alpha$ - $\gamma$  und  $\delta$ H- $\zeta$ H liegen im IR-Spektrum bei 1630–1650 cm<sup>-1</sup> (Film). Bei der Komplexbildung werden diese Frequenzen auf 1570–1600 cm<sup>-1</sup> erniedrigt (KBr).

In Tabelle 2 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Parameter der neuen Komplexe zusammengefasst. Die Diastereomeren A und B jedes Komplexes zeigen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren grosse Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Cp- sowie der Me-Protonen, die zur Bestimmung der diastereomeren Reinheit herangezogen werden können.

Die Drehwerte der Liganden und einiger repräsentativer Komplexe in den angegebenen Diastereomerenverhältnissen A/B sind in Tabelle 3 enthalten.

Leitfähigkeitsmessungen im Lösungsmittel Aceton bei Raumtemperatur ergaben bei Komplexkonzentrationen zwischen 1–3 × 10<sup>-4</sup> Mol l<sup>-1</sup> für die I<sup>-</sup>- und PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze der Kationen [CpCo( $\beta$ )(a)]<sup>+</sup>, [CpCo( $\gamma$ )(a)]<sup>+</sup>, [CpCo( $\alpha$ )(c)]<sup>+</sup>, [CpCo( $\gamma$ )(c)]<sup>+</sup> und [CpCo( $\delta$ )(k)]<sup>+</sup> Werte, die mit 140–160 cm<sup>2</sup> Mol<sup>-1</sup> Ω<sup>-1</sup> im Bereich von 1:1-Elektrolyten liegen. Der C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-Komplex CpCo( $\epsilon$ )(d) ist entsprechend seiner geringen spezifischen Leitfähigkeit von 0.1 cm<sup>2</sup> Mol<sup>-1</sup> Ω<sup>-1</sup> in Aceton erwartungsgemäss ein Nichtelektrolyt. Überraschenderweise liegt die spezifische Leitfähigkeit des "neutralen" Iod-Komplexes CpCo( $\epsilon$ )(a) mit 88 cm<sup>2</sup> Mol<sup>-1</sup> Ω<sup>-1</sup> nahe am Bereich der 1:1-Elektrolyte. Man muss daher für die Komplexe mit kovalent gebundenem

Halogen in Lösungsmitteln wie Aceton weitgehend mit Ionenbildung rechnen, für  $\text{CpCo}(\epsilon)(a)$  zum Beispiel mit  $[\text{CpCo}(\epsilon)(\text{Aceton})]^+ \text{I}^-$ . Ähnliche Ergebnisse hatten Leitfähigkeitsmessungen in anderen Lösungsmitteln.

### Diastereomerentrennung und Diastereomerengleichgewichte

Es war bekannt, dass die Diastereomeren der Komplexe  $[\text{CpCo}(\alpha)(d)]\text{PF}_6$  und  $\text{CpCo}(\delta)(d)$  durch Kristallisation bzw. Chromatographie in ihre konfigurationsstabilen Komponenten A und B getrennt werden können [18]. Diastereomerenreines  $(-)_578-[\text{CpCo}(\delta)(d)]\text{PF}_6$  epimerisiert in Lösung vor der Zersetzung weder beim Erhitzen noch nach Zusatz von Säuren ( $\text{CF}_3\text{COOH}$  als Lösungsmittel,  $\text{HCl}$  in Ethanol), Basen ( $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  in Aceton) oder Lewis-Säuren ( $\text{AlCl}_3$ ). Dagegen gelang eine Diastereomerenanreicherung bei den Komplexen  $[\text{CpCo}(\alpha-\gamma)(a)]\text{X}$  und  $\text{CpCo}(\delta-\zeta)(a)$  weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Chromatographie. Alle angegebenen Diastereomerenverhältnisse A/B der genannten Komplexe, zum Beispiel in den Tabellen 2 und 3, stellen daher die Gleichgewichtsdiastereomerenverhältnisse dar. Die Ursache für die Konfigurationslabilität am Co-Atom ist in der Dissoziationsneigung des Iod-Liganden zu sehen, die in der leichten chemischen Austauschbarkeit durch andere anionische oder neutrale Liganden, in der gesteigerten elektrischen Leitfähigkeit und in den im nächsten Kapitel beschriebenen NOE-Messungen zum Ausdruck kommt. Ersatz des Iod-Liganden in  $\text{CpCo}(\delta-\epsilon)(a)$  durch die nicht dissoziierenden Liganden  $\text{C}_3\text{F}_7$  (d) oder  $\text{PO}(\text{OMe})_2$  (h) hat in den Komplexen  $\text{CpCo}(\delta-\epsilon)(d)$  und  $\text{CpCo}(\delta)(h)$  Konfigurationsstabilität am Co-Atom zur Folge und damit Trennbarkeit der Diastereomeren A und B, wie für  $\text{CpCo}(\delta)(d)$  beschrieben [18] und für  $\text{CpCo}(\delta)(h)$  im Experimentellen Teil ausgeführt.

Die Phosphin-Komplexe  $[\text{CpCo}(\delta)(i-n)]\text{PF}_6$  sind im Festzustand konfigurationsstabil. Sie epimerisieren jedoch in Lösung bei Anwesenheit überschüssigen Phosphins durch Konfigurationsänderung am Co-Atom zu den Gleichgewichtsdiastereomerenverhältnissen, die in Tabelle 2 angegeben sind. Bei der  $\text{PF}_6^-$ -Fällung in Methanol erhält man die Derivate  $[\text{CpCo}(\delta)(j,k,l,n)]\text{PF}_6$  kristallin in Form der reinen Diastereomeren A, die das Hochfeld-Cp-Signal aufweisen. Das Tieffeld-Cp-Signal des Diastereomeren B erscheint jedoch bei Zusatz einer Spur überschüssigen Phosphins, bei geringfügiger Zersetzung der gelösten Substanzen oder nach der Chromatographie über Kieselgel im  $^1\text{H-NMR}$ -Spectrum. Durch Kristallisation der gereinigten Substanzen lassen sich auch ausgehend vom Diastereomerengleichgewicht Anreicherungen erzielen, wobei sich für alle Komplexe  $[\text{CpCo}(\delta)(j,k,l,n)]\text{PF}_6$  das Diastereomere A mit dem Hochfeld-Cp-Signal bevorzugt im Kristallisat, das Diastereomere B mit dem Tieffeld-Cp-Signal in der Mutterlauge anreichert.

Anders liegen die Löslichkeitsverhältnisse für den  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Komplex  $[\text{CpCo}(\delta)(i)]\text{PF}_6$ . Hier ist das B-Diastereomere (Tieffeld-Cp) schwerer löslich. Man erhält es daher bei der  $\text{PF}_6^-$ -Fällung im Kristallisat gegenüber dem Gleichgewichtsverhältnis  $A/B = 64/36$  auf  $57/43$  angereichert. Ein weiterer Kristallisationsschritt erbrachte eine Anreicherung des schwerer löslichen B-Diastereomeren auf  $A/B = 48/52$ . Die Zugabe von  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  zu allen angereicherten Proben führt jedoch augenblicklich zum Gleichgewichtsverhältnis  $A/B = 64/36$ .

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER LIGANDEN UND DER KOMPLEXE: δ-WERTE (MULTIPLIZITÄTEN) KOPPLUNGSKONSTANTEN

Verbindung	NMR-Bedingungen	δ(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) Diastereomere A/B	δ(CHCH <sub>3</sub> )	δ(CHCH <sub>3</sub> )	PyH <sup>3</sup>	PyH <sup>4</sup>
α	60 MHz/ CCl <sub>4</sub> /TMS 300 K	–	1.53 (d) 7 Hz	4.55 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
β	60 MHz/ CCl <sub>4</sub> /TMS 300 K	–	1.43 (d) 7 Hz	4.78 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
γ	60 MHz/ CCl <sub>4</sub> /TMS 300 K	–	1.30+1.35 (d) 7 Hz	4.25+4.40 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
δH	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	–	1.47 (d) 7 Hz	4.45 (q) 7 Hz	6.48(m)	6.13(m)
εH	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	–	1.42 (d) 7 Hz	4.68 (q) 7 Hz	6.45(m)	6.05(m)
ζH	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	–	–	–	6.50 (m)	6.06(m)
[CpCo(α)(a)]I	60 MHz/ CF <sub>3</sub> COOH TMS 300 K	4.93+5.04 (s) 78/22	1.42+1.80 (d) 7 Hz	5.65 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CpCo(α)(a)]PF <sub>6</sub>	60 MHz/POCl <sub>3</sub> / TMS 300 K	5.40+5.60 (s) 76/24	1.88+2.17 (d) 7 Hz	<sup>b</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CpCo(α)(a)]PF <sub>6</sub>	400 MHz/ Aceton <sup>c</sup> 183 K	5.82+6.22 (s) 90/10	1.86 (d) 7 Hz	6.34 (q) 7 Hz	7.95	8.35
[CpCo(β)(a)]I	60 MHz/ CF <sub>3</sub> COOH/ TMS 300 K	4.93+5.18 (s) 70/30	1.63+1.85 (d) 7 Hz	5.45 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CpCo(β)(a)]PF <sub>6</sub>	60 MHz/ POCl <sub>3</sub> / TMS 300 K	5.50+5.66 (s) 62/38	2.10+2.35 (d) 7 Hz	6.00 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CoCo(β)(a)]PF <sub>6</sub>	90 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.80+5.98 (s) 61/39	2.10+2.39 (d) 7 Hz	6.26+6.93	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CpCo(γ)(a)]I	60 MHz/ CF <sub>3</sub> COOH/ TMS 300 K	5.10 (s)	2.87 (d) 7 Hz	5.27 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CpCo(γ)(a)]PF <sub>6</sub>	60 MHz/ POCl <sub>3</sub> / TMS 300 K	5.50 (s)	2.20 (d) 7 Hz	5.70 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CpCo(γ)(a)]I	400 MHz/ Aceton <sup>c</sup> 193 K	5.72 (s)	2.27 (d) 7 Hz	5.59 (q) 7 Hz	7.41(d)	8.23(t)
[CpCo(γ)(a)]PF <sub>6</sub>	400 MHz/ Aceton <sup>c</sup> 270 K	5.73+6.1 (s) 99/1	2.33 (d) 7 Hz	5.68 (q) 7 Hz	7.37(d)	8.19(t)
[CpCo(α)(c)]PF <sub>6</sub>	60 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.95+6.02(s) 80/20	2.22+2.44 (d) 7 Hz	6.27 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
[CpCo(β)(c)]PF <sub>6</sub>	60 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.76+5.94(s) 73/27	2.33+2.53 (d) 7 Hz	6.26 (q) 7 Hz	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>



PyH <sup>5</sup>	PyH <sup>6</sup>	aromat. Prot.	N=CH	N=C(CH <sub>3</sub> )	
<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	7.2–8.6	8.7(m)	–	
<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	6.8–7.9	–	2.30(s)	
<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	6.8–8.6	–	–	<i>cis/trans</i> Isomere
6.83(m)	–	7.2–7.6	8.18(m)	–	N–H: 10.5 (breit)
6.45(m)	–	7.2–7.6	–	2.00(s)	N–H: 9.8 (breit)
6.83(m)	–	–	8.1(m)	–	N–H: 9.8 (breit), N–CH <sub>2</sub> : 3.55 (m) Pinanprotonen: 0.8–2.5
<sup>a</sup>	9.05(m)	7.0–7.8	7.9(m)	–	
<sup>a</sup>	9.50(m)	6.8–7.4	<sup>a</sup>	–	
8.35	10.07(m)	7.9–8.4	8.79(m)	–	
<sup>a</sup>	9.30(m)	7.0–7.6	–	2.10 + 2.30(s) 30/70	
<sup>a</sup>	9.80(m)	7.5–8.0	–	2.57 + 2.72(s) 38/62	
<sup>a</sup>	10.16(m)	7.4–8.6	–	2.61 + 2.79(s) 39/61	
<sup>a</sup>	9.30(m)	6.8–7.2	–	–	
<sup>a</sup>	9.65(m)	6.7–7.8	–	–	
7.96	10.22(d)	7.18–8.08	–	–	
7.89	10.17(d)	7.11–7.85	–	–	
<sup>a</sup>	9.98(m)	7.4–8.5	<sup>a</sup>	–	
<sup>a</sup>	9.96(m)	7.3–8.1	–	2.64 + 2.78(s)	

(fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Verbindung	NMR-Bedingungen	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ Diastereomere A/B	$\delta(\text{CHCH}_3)$	$\delta(\text{CHCH}_3)$	PyH <sup>3</sup>	PyH <sup>4</sup>
[CpCo( $\gamma$ )(c)]PF <sub>6</sub>	60 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.70 (s)	2.18 (d) 7 Hz	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
CpCo( $\delta$ )(a)	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS <sup>c</sup> 300 K	5.08 + 5.17(s) 80/20	1.75 + 2.15 (d) 7 Hz	5.92 (q) 7 Hz	6.8(m)	6.4(m)
CpCo( $\epsilon$ )(a)	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	5.10 + 5.25(s) 70/30	1.99 + 2.27 (d) 7 Hz	<i>b</i>	6.8(m)	6.4(m)
CpCo( $\zeta$ )(a)	60 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.54 (s)	–	–	6.60(m)	6.20(m)
CpCo( $\delta$ )(e)	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	5.09 + 5.32 (s) 80/20	1.80 (d) 7 Hz	<i>b</i>	6.90(m)	6.52(m)
CpCo( $\delta$ )(h)	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	4.87 + 5.01 (s) 61/39	1.63 + 1.79 (d) 7 Hz	5.1 (q) 7 Hz	6.83(m)	6.21(m)
CpCo( $\epsilon$ )(d)	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	4.98 + 5.15 (s) 70/30	1.76 + 1.77 (d) 7 Hz	5.40 (q) 7 Hz	6.8(m)	6.3(m)
CpCo( $\epsilon$ )(f)	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> /TMS 300 K	5.10 + 5.20(s) 45/55	1.98 + 2.07 (d) 7 Hz	<i>b</i>	6.85(m)	6.43(m)
[CpCo( $\epsilon$ )(i)]PF <sub>6</sub>	250 MHz/ Aceton/ TMS 297 K	5.40 + 5.68 (s) 73/27	1.79 + 1.91 (d) 7 Hz	5.47 + 5.59 (q) 7 Hz	7.00(m)	6.61(m)
[CoCo( $\delta$ )(i)]PF <sub>6</sub>	90 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.43 + 5.79 (d) 0.6 Hz 64/36	1.83 + 1.95 (d) 7 Hz	5.2 (q) 7 Hz	6.96(m)	6.38(m)
[CpCo( $\delta$ )(j)]PF <sub>6</sub>	90 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.44 + 5.86(s) 83/17	1.8 + 2.0 (d) 7 Hz	5.2 (q) 7 Hz	6.98(m)	6.38(m)
[CpCo( $\delta$ )(k)]PF <sub>6</sub>	90 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.45 + 5.88 (d) 0.4 Hz 74/26	1.85 + 2.00 (d) 7 Hz	5.2 (q) 7 Hz	6.97(m)	6.40(m)
[CpCo( $\delta$ )(l)]PF <sub>6</sub>	90 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.31 + 5.71 (d) 0.6 Hz 88/12		5.1 (q) 7 Hz	6.85(m)	6.43(m)
[CpCo( $\delta$ )(m)]PF <sub>6</sub>	60 MHz/ CDCl <sub>3</sub> / TMS 300 K	5.02 + 5.45(s) 94/6		4.52 (q) 7 Hz	6.88(m)	6.40(m)
[CpCo( $\delta$ )(n)]PF <sub>6</sub>	90 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.46 + 5.95(s) 92/8	1.07 + 1.15 (d) 6.4 Hz	5.1 (q) 7 Hz	6.90(m)	6.29(m)
[CpCo( $\delta$ )(p)]PF <sub>6</sub>	90 MHz/ Aceton/ TMS 300 K	5.93 + 5.94(s) 55/45		5.2–5.6(m)	6.90(m)	6.35(m)

<sup>a</sup> Im Bereich der aromatischen Protonen. <sup>b</sup> Im Bereich der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonen. <sup>c</sup> Vergleiche 400 MHz-Daten in Tabelle 4.

PyH <sup>5</sup>	PyH <sup>6</sup>	aromat. Prot.	N=CH	N=C(CH <sub>3</sub> )	
<sup>a</sup>	9.40(m)	6.8–8.1	–	–	
<sup>a</sup>	–	7.0–7.6	7.75(m)	–	
<sup>a</sup>	–	7.0–7.6	–	2.14 + 2.33(s) 30/70	
7.38(m)	–	–	7.74(m)	Pinanprotonen: 0.9–1.7	
	–	7.2–8.0	<sup>a</sup>		
7.60(m)		7.0–7.5	8.70	–	OCH <sub>3</sub> : 3.39 (d) 10 Hz OCH <sub>3</sub> : 3.09 + 3.06 (d) 10 Hz
<sup>a</sup>	–	7.0–7.6	–	2.18 + 2.35(s) 30/70	
<sup>a</sup>	–	7.2–7.8	–	2.42 + 2.46(s) 45/55	
<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	7.35–7.54	–	2.34 + 2.58(s) 27/73	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 1.49 + 1.47 (d) 12 Hz
<sup>a</sup>	–	7.35–7.60	8.19 + 8.30 (d) 4.5 Hz	–	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : 1.00 + 1.48 (d) 12.5 Hz
<sup>a</sup>	–	7.35–7.63	8.26 (d) 4 Hz	–	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> : 0.8–1.5
<sup>a</sup>	–	7.35–7.58	8.17 + 8.37 (d) 4 Hz	–	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> : 0.8–1.6
<sup>a</sup>	–	7.3–7.6	7.84 (d) 3.9 Hz		Methylbereich: 1.5–2.1, scharfe, sich überlagernde Signale
<sup>a</sup>	–	7.0–7.7	<sup>a</sup>		<sup>#</sup> Methylbereich: 1.1–2.0, breite Signale
<sup>a</sup>	–	7.0–7.8	<sup>a</sup>		
<sup>a</sup>	–	7.3–7.7	8.0		Methylbereich: 0.8–2.1, breite Signale

TABELLE 3

SPEZIFISCHE DREHWERTE ( $^{\circ}$ ) DER LIGANDEN UND DER KOMPLEXE (Polarimeter Perkin-Elmer 241)

	c (g/100 ml), Lösungsmittel	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$	A/B
$\alpha$	51, Aceton	+45	+47	+56	+116	-	
$\beta$	8, Aceton	+98	+104	+121	+237	+438	
$\gamma$	4, Aceton	-9	-9	-9	-17	-	
$\delta$ H	17, Aceton	+178	+188	+223	+507	-	
$\epsilon$ H	5, Aceton	+79	+83	+97	+191	-	
$\zeta$ H	3, Aceton	-29	-32	-37	-64	-107	
[CpCo( $\beta$ )(a)]I	0.05, Aceton	-590	-430	+350	-140	-	70/30
[CpCo( $\beta$ )(a)]PF <sub>6</sub>	0.06, Aceton	-730	-540	+370	-200	-	62/38
[CpCo( $\gamma$ )(a)]I	0.05, CH <sub>3</sub> CN	-860	-660	+580	-260	-1040	> 98/2
[CpCo( $\beta$ )(c)]PF <sub>6</sub>	0.08, Aceton	-800	-830	+320	+660	-	73/27
[CpCo( $\gamma$ )(c)]PF <sub>6</sub>	0.07, Aceton	-880	-1180	-40	+840	-	> 98/2
CpCo( $\delta$ )(a)	0.06, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	-	0	+890	-2440	-	80/20
CpCo( $\delta$ )(h)	0.06, CHCl <sub>3</sub>	-540	-600	-720	+2430	-	61/39
[CpCo( $\delta$ )(i)]PF <sub>6</sub>	0.06, Aceton	-1000	-1140	-900	+710	-	64/36
[CpCo( $\delta$ )(j)]PF <sub>6</sub>	0.08, Aceton	-1590	-1560	-380	-2170	-	83/17
[CpCo( $\delta$ )(k)]PF <sub>6</sub>	0.06, Aceton	-1580	-1530	-285	+2190	-	74/26
[CpCo( $\delta$ )(l)]PF <sub>6</sub>	0.06, Aceton	-1500	-1210	+290	-1380	-	88/12
[CpCo( $\delta$ )(m)]PF <sub>6</sub>	0.07, Aceton	-760	-540	+1250	-3800	-	94/6
[CpCo( $\delta$ )(n)]PF <sub>6</sub>	0.08, Aceton	-580	-300	+1400	-3100	-	92/8
[CpCo( $\epsilon$ )(i)]PF <sub>6</sub>	0.08, Aceton	+310	0	-1130	-1660	-	73/27

### Konformationsanalyse

In den neu dargestellten Komplexen kann der chirale 1-Phenylethylsubstituent verschiedene Konformationen einnehmen, die durch Rotation um die N-C\*-Bindung und durch Phenylrotation entstehen. Dies sind gleichzeitig die einzigen Drehungen, die zu einer Änderung der Molekülgestalt führen, wenn man von den verschiedenen Einstellmöglichkeiten der nicht rotationssymmetrischen einzähnigen Liganden absieht. Entsprechend früheren Konformationsanalysen wird die Anordnung des Asymmetriezentrums C\*H(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in erster Linie vom benachbarten Substituenten am Azomethin-Kohlenstoffatom bestimmt [1,4-12]. Ist dieser Substituent eine Methyl- oder Phenylgruppe (Verbindungen der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Reihe), so ergibt die Konformationsanalyse ein ganz anderes Bild als wenn dieser Substituent ein Wasserstoffatom ist (Verbindungen der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihe).

#### Verbindungen der $\alpha$ - und $\delta$ -Reihe

Aus der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihe wurden stellvertretend die Verbindungen CpCo( $\delta$ )(a) (I) und [CpCo( $\alpha$ )(a)]PF<sub>6</sub> (II) kernresonanzspektroskopisch näher untersucht (Tab. 4). In Fig. 1 sind 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von I und II vergleichend dargestellt. Im Gegensatz zu II sind bei I fast alle Signale, so z. B. 1, 2, 3, 4, 5, 10 und 11 von beiden Diastereoisomeren Ia und Ib gut erkennbar, so dass ihre Strukturen mittels der Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie [8,19-21] näher charakterisiert werden konnten (Fig. 2).

In Fig. 2 sind einige NOE-Differenzspektren (B-G) zusammen mit dem normalen

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN ( $\delta$ -Werte in ppm) DER PROTONEN DER KOMPLEXE Ia, Ib, IIa, IIIb UND IVb (Lösungsmittel Aceton- $d_6$ ,  $\delta \equiv 2.05$ ). Bezeichnung der Protonen vergleiche Fig. 1 und 3

	Ia (300 K)	Ib (300 K)	IIa (183 K)	IIIb (270 K)	IVb (193 K)
1	6.01	5.73	6.34	5.68	5.69
2	1.81	2.18	1.86	2.33	2.27
3	7.67	7.73	7.91	7.80	7.88
4	7.51	7.41	7.61	7.56	
5	7.40	7.34	7.55	7.51	7.55
6	7.76	7.74	10.07	10.17	10.22
7	6.22	6.20		7.89	7.95
8	6.63	6.53	8.35	8.19	8.23
9			7.95	7.37	7.41
10	7.57	7.30	8.79		
11	5.22	5.38	5.82	5.73	5.72
12				7.11	7.18
13				7.68	7.72
14				7.74	7.81
15				7.66	7.74
16				7.85	8.08

400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von I dargestellt. Die Skala bezieht sich dabei auf das Spektrum (A); die NOE-Spektren sind gestaffelt und rechts versetzt. Diese Differenzspektren erhält man durch Subtraktion eines freien Induktionsabfalls, aufgenommen nach Sättigung eines Multipletts von einem normalen freien Induktionsabfall ohne Sättigung. Diese Aufnahmetechnik führt zu negativen Signalen für diejenigen Protonen, die gesättigt werden, und zu positiven Signalen für diejenigen Protonen, mit denen seitens des gesättigten Protons Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Raum besteht. Negative Signale erhält man auch für diejenigen Protonen, die sich bezüglich der NMR-Zeitskala mit den gesättigten im chemischen Austausch befinden. Demzufolge erscheinen in den Spektren B–G die gesättigten Signale in Emission und als Absorptionssignale selektiv diejenigen, die diesen räumlich benachbart sind. Alle anderen Signale mitteln sich zu Null.

Spektrum B in Fig. 2 zeigt, dass in Ia die NOE-Wechselwirkung sowohl zwischen dem Cyclopentadienylrest und dem Methinproton 1 als auch mit den *ortho*-Phenylprotonen 3 erfolgt. Die Spektren D und F stützen ebenfalls die Annahme, dass in I das Diastereomere bevorzugt ist, in dem die Methylgruppe 2 vom Cyclopentadienylrest abgewandt ist. Die Phenylgruppe und das Methinproton 1 dagegen sind dem Cp-Rest räumlich benachbart, wobei das Methinproton 1 vom Metall weggerichtet ist. Demnach kommt dem Hauptisomer Ia die Konfiguration (*S,S*) zu.

Aus den Kern-Overhauser-Differenzspektren C, E und G lässt sich die Vorzugskonformation des thermodynamisch instabileren Diastereomeren Ib ableiten. In Ib sind das Methinproton 1' und die Methylgruppe 2' dem Cp-Rest räumlich benachbart, während der Phenylrest von Cp abgewandt ist. Das Methinproton 1' ist in Ib vom Metall weggerichtet. Ib hat demnach bzgl. Co die Konfiguration (*R*).

Die beiden Isomeren Ia und Ib lagern sich unter den Messbedingungen bzgl. der

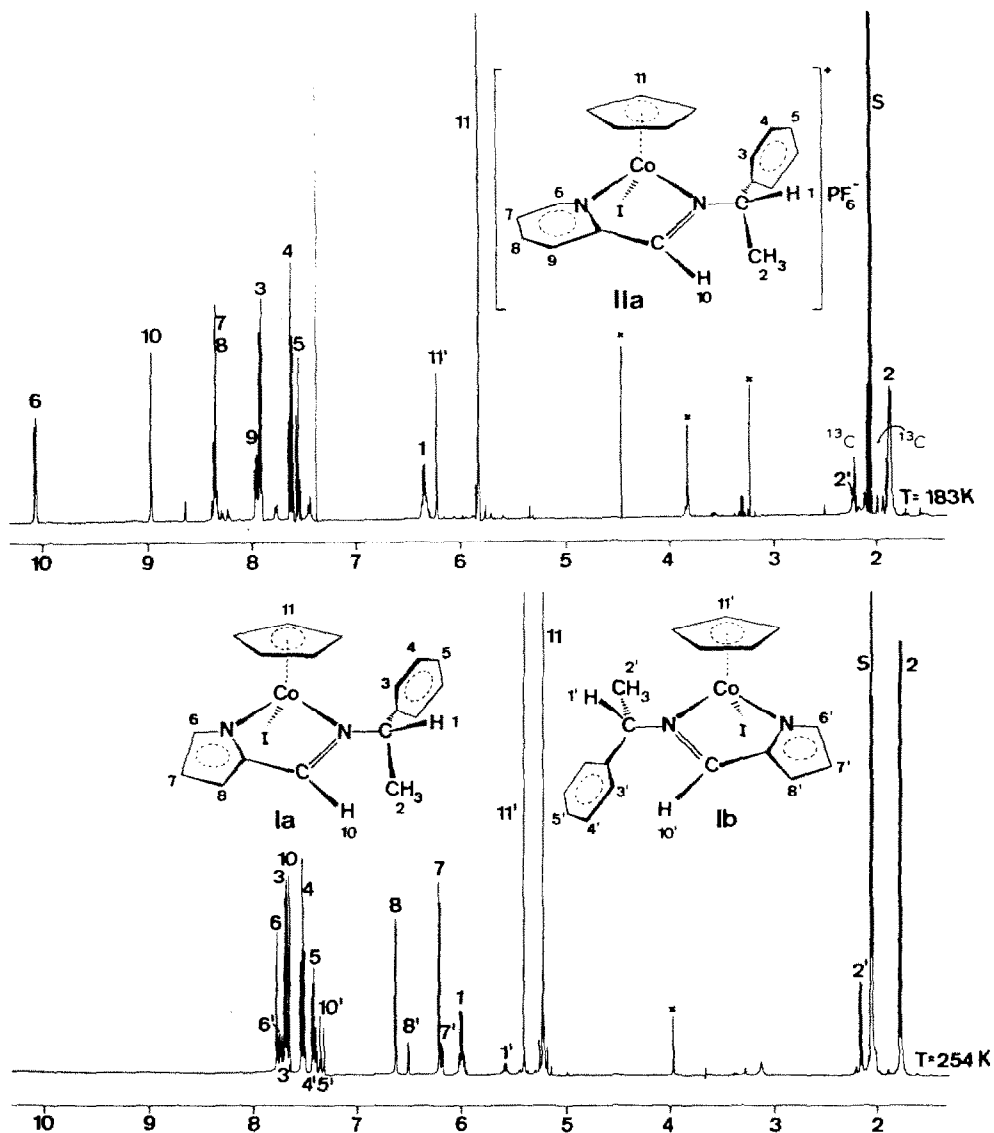


Fig. 1. 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Ia/Ib bei 254 K und IIa bei 183 K in Aceton-*d*<sub>6</sub> ( $\delta = 2.05$ ). x = Verunreinigung.

NMR-Zeit-Skala langsam ineinander um, was aus den Spektren B und C zu entnehmen ist. Beim Sättigen von 11 wird infolge des chemischen Austauschs die Magnetisierung auf 11' übertragen, so dass auch 11' als negatives Signal im Spektrum erscheint.

In Einklang mit den für Ia und Ib in Fig. 1 und 2 vorgeschlagenen Stereostrukturen ist auch die relative Lage der Cp-Protonen 11 und 11': In Ia werden infolge von Anisotropieeffekten der Phenylgruppe am chiralen C-Atom die Cyclopentadienylprotonen 11 hochfeldverschoben. Da in II die chemischen

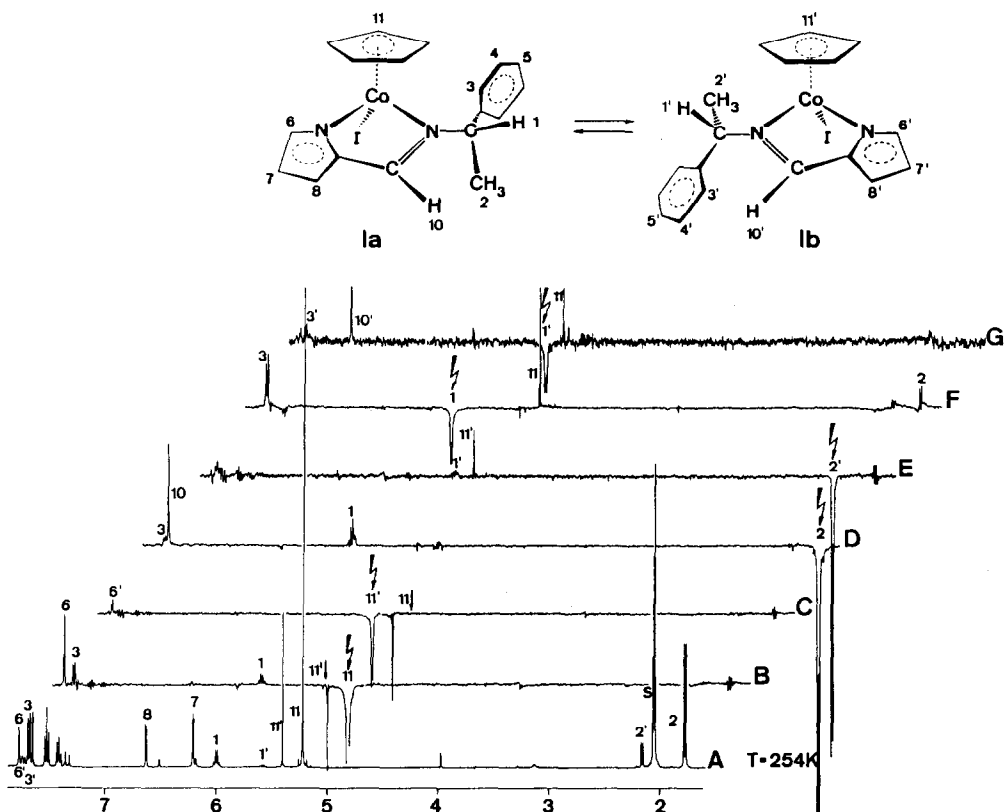


Fig. 2. 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ia/Ib in Aceton- $d_6$  ( $\delta \equiv 2.05$ ) bei 254 K: A normales Spektrum; B-G Kern-Overhauser-Differenzspektren. Die mit dem zusätzlichen Entkopplerfeld gesättigten Signale 11 (B), 11' (C), 2 (D), 2' (E), 1 (F) und 1' (G) sind durch einen Pfeil markiert. Die positiven (negativen) Signale rühren von Overhauser-Effekten (Austausch-Prozessen) her und zeigen räumliche Nachbarschaften (bzw. chemischen Austausch) an. Experimentelle Details der Kern-Overhauser- bzw. Austausch-Differenzspektroskopie sind in Ref. 21 beschrieben.

Verschiebungen der Schlüsselsignale 11 und 11' sowie 2 und 2' in gleicher Reihenfolge auftreten wie in I (Fig. 1), nehmen wir an, dass IIa und IIb ähnliche Vorzugskonformation wie Ia und Ib haben. Ähnlich dürften die Konformationen aller Diastereomeren A und B der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihen sein (Tabelle 2). Die Cp-Signale der thermodynamisch stabileren Diastereomeren sind nämlich alle gegenüber den Cp-Signalen der thermodynamisch instabileren Diastereomeren um 0.1–0.4 ppm hochfeldverschoben. Auch die CD-Spektren der Verbindungen der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihen in den Figuren 5 und 6 belegen, dass im Gleichgewicht bevorzugte Diastereomere bzw. die ausschliesslich vorhandenen Diastereomeren die gleiche Stereostruktur haben.

#### Verbindungen der $\beta$ -, $\gamma$ - und $\epsilon$ -Reihe

In Fig. 3 sind mit  $[\text{CpCo}(\gamma)(a)]\text{PF}_6$  (III) und  $[\text{CpCo}(\gamma)(a)]\text{I}$  (IV) zwei typische Vertreter der  $\beta$ ,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Reihe mit Hilfe ihres 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums

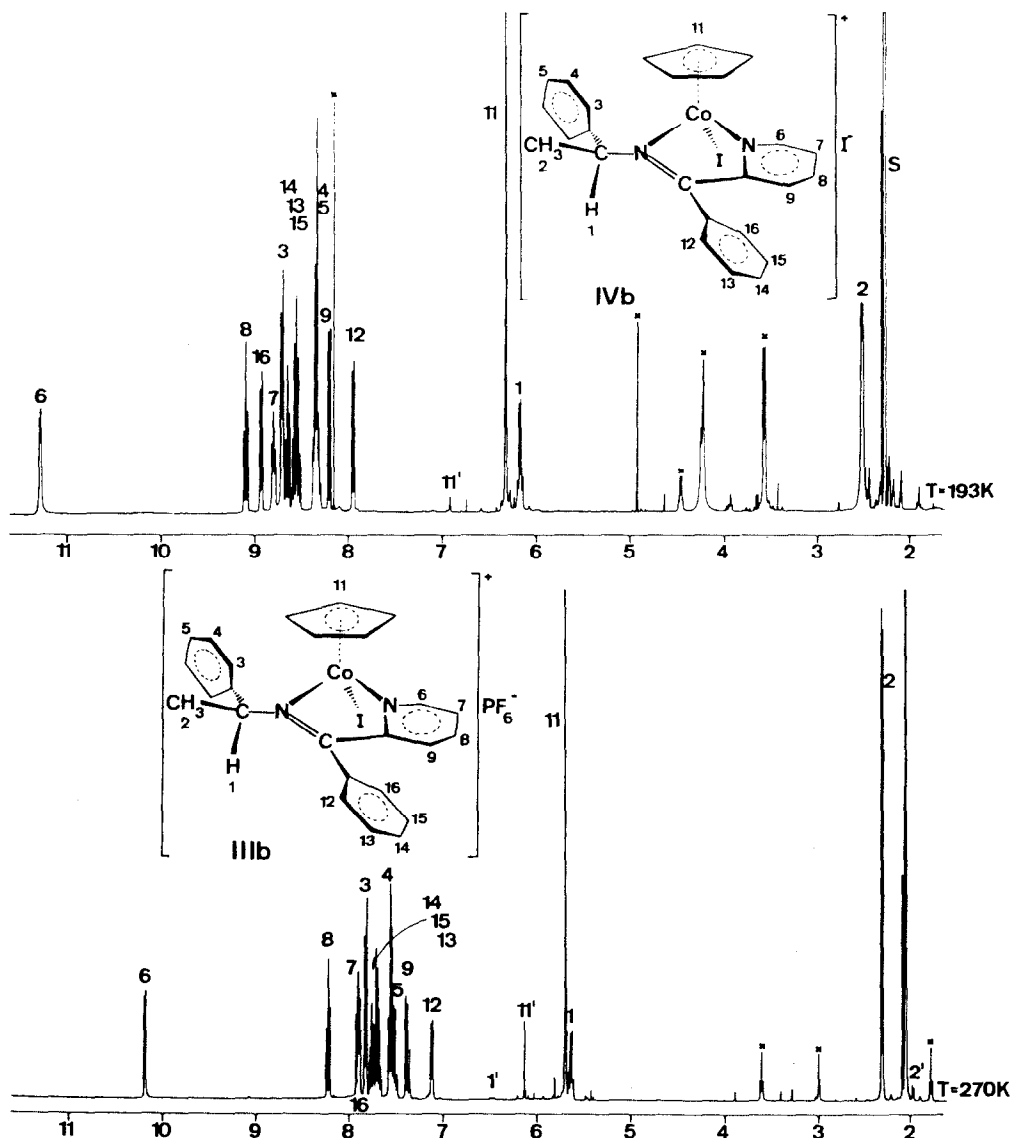


Fig. 3. 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von IIIb bei 270 K und IVb bei 193 K in Aceton-*d*<sub>6</sub> ( $\delta \cong 2.05$ ). Die mit Strich markierten Ziffern kennzeichnen Signale der Isomeren IIIa und IVa. x = Verunreinigung.

charakterisiert. Signifikant für diese Verbindungsklasse ist, dass die Methylgruppe 2 im Spektrum des Hauptisomeren IIIb bei tieferem Feld gegenüber dem Nebenisomeren 2' erscheint (umgekehrt in der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihe). Da das Spektrum von IVb gleiche Merkmale zeigte, wurde dieser Verbindung gleiche Konformation wie IIIb zugeordnet. Ausführliche Strukturuntersuchungen wurden am Beispiel von IIIb wiederum unter Anwendung der Kern-Overhauser-Differenzspektroskopie vorgenommen (Fig. 4). Aus dem Spektrum B der Fig. 4 folgt für die Vorzugskonformation des thermodynamisch begünstigten Diastereoisomeren eine räumliche Nachbarschaft



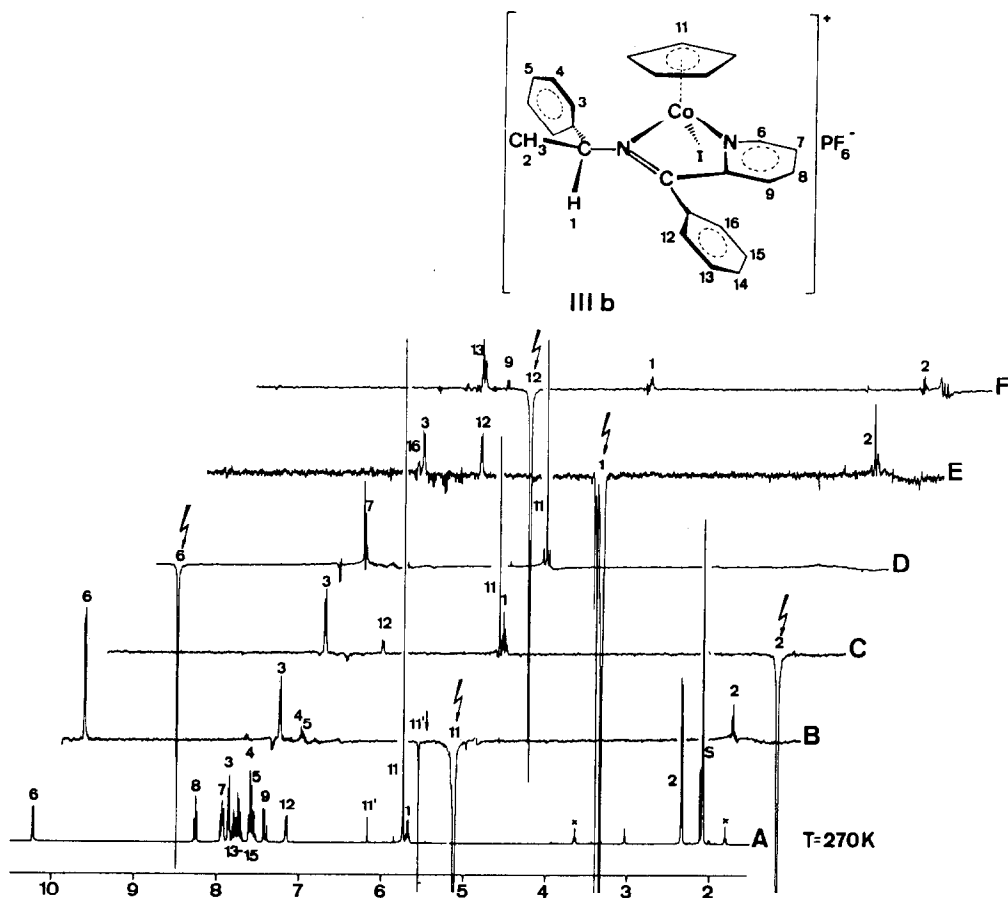


Fig. 4. 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IIIb in Aceton- $d_6$  ( $\delta \cong 2.05$ ) bei 270 K: (A) normales Spektrum, B–F Kern-Overhauser-Differenzspektren. Die gesättigten Signale 11 (B), 2 (C), 6 (D), 1 (E), 12 (F) sind durch einen Pfeil markiert.

der Phenylgruppe und der Methylgruppe mit den Cyclopentadienyl-Protonen 11. Nachbarschaftsbeziehung zwischen 2 und 11 wird mit Spektrum C deutlich bestätigt; die Spektren D bis F sichern die aufgrund von Entkopplungsexperimenten getroffene Zuordnung der übrigen Signale 6–9 und 12–16 ab und zeigen mit dem Spektrum E, dass das Methinproton 1 in IIIb von Cp und Co abgewandt ist. Der Methyl-Substituent am Azomethin-C bedingt daher bei vorgegebener (*S*)-Konfiguration im Chelatliganden eine Begünstigung des Diastereomeren mit (*R*)-Konfiguration am Cobalt. Wie Spektrum B in Fig. 2 für I, so zeigt Spektrum B in Fig. 4 für III, dass unter den Messbedingungen langsame Epimerisierung bezüglich des Co-Atoms erfolgt (Magnetisierungsübertragung auf 11' beim Sättigen von 11).

Damit haben die thermodynamisch stabileren Diastereoisomeren in der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Reihe die Konfiguration (*R,S*), während in der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihe die Diastereomeren (*S,S*) die thermodynamisch stabileren sind. Dieses Ergebnis der NOE-Spektroskopie wird durch die CD-Spektren vergleichbarer Verbindungen der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Reihe

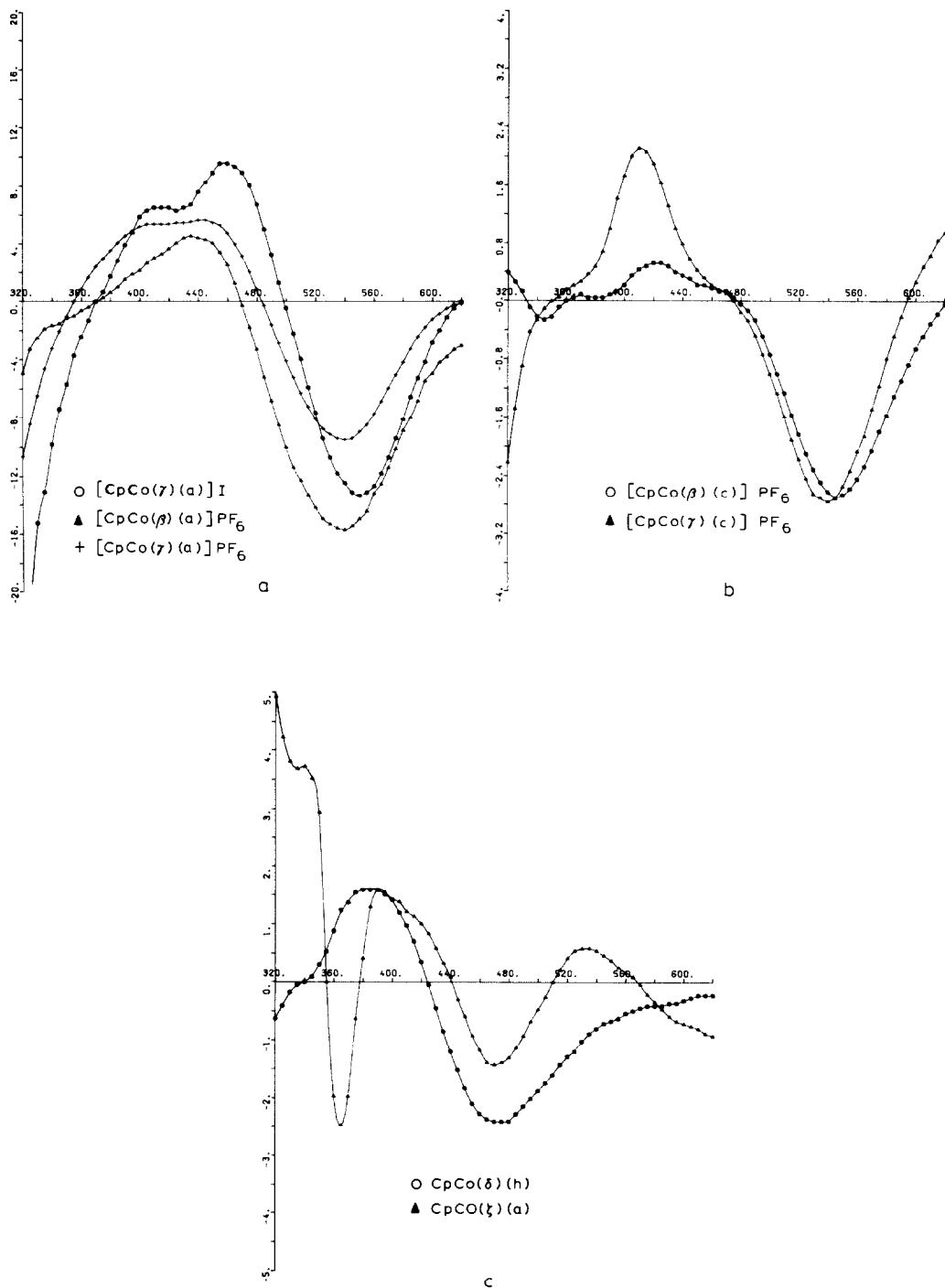


Fig. 5. CD-Spektren der Co-Komplexe. Konzentration  $0.5 \times 10^{-3}$  Mol  $l^{-1}$ . Neutralkomplexe in Chloroform, Salze in Aceton. Gerät Jasco J-40A. Ordinate  $[\theta]_{\lambda} \times 10^{-3}$  (grad l/Mol cm).

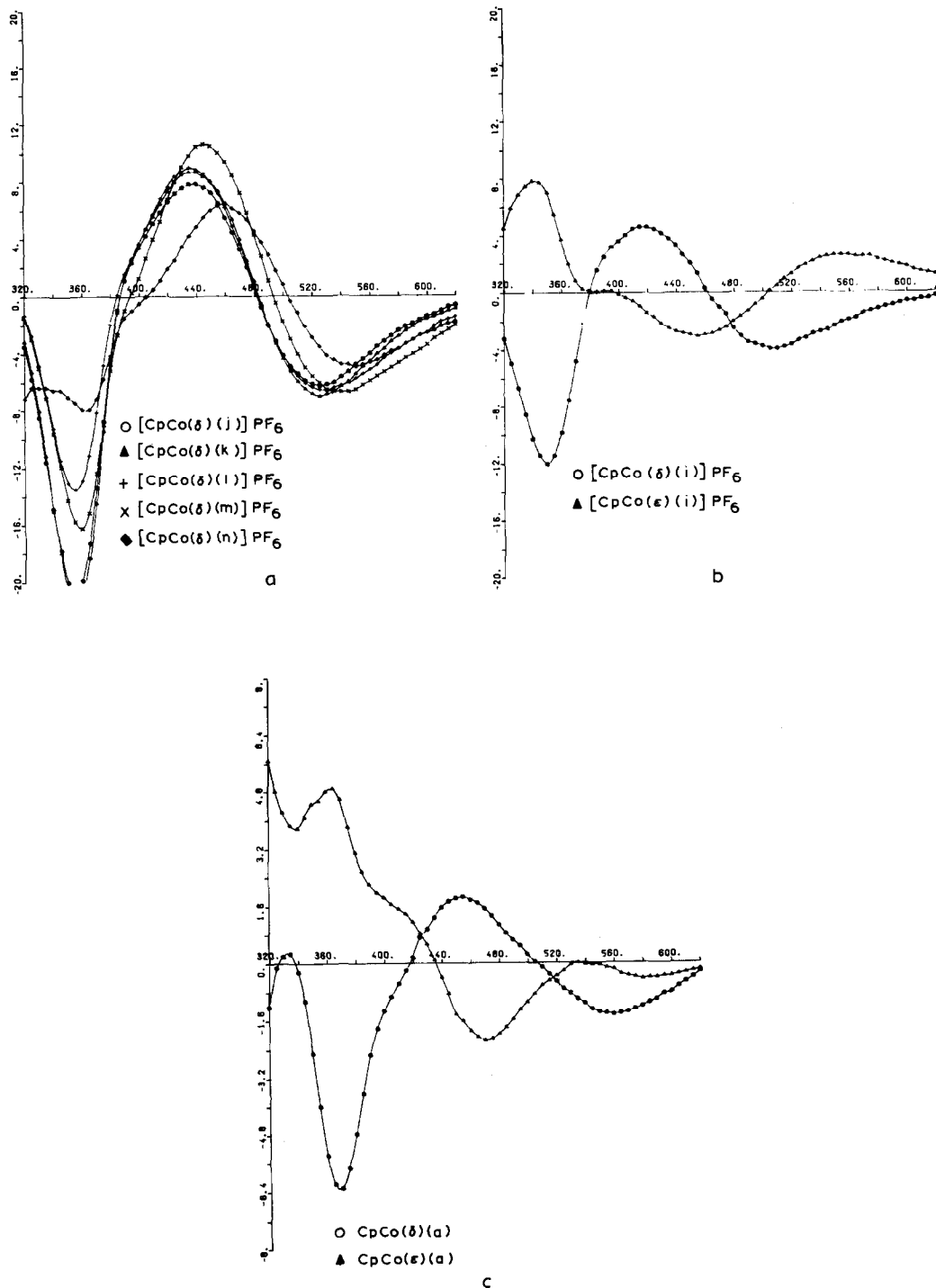


Fig. 6. CD-Spektren der Co-Komplexe. Konzentration  $0.5 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ . Neutralkomplexe in Chloroform, Salze in Aceton. Ordinate  $[\theta]_{\lambda} \times 10^{-3}$  (grad l/Mol cm).

einerseits und der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Reihe andererseits gestützt, die bei gleicher Chiralität im Chelatliganden entgegengesetzt sind. Sind auch die Extrema und die Nulldurchgänge der beiden  $\text{PMe}_3$ -Komplexe  $\text{CpCo}(\delta)(i)$  und  $\text{CpCo}(\epsilon)(i)$  in Fig. 6b etwas gegeneinander verschoben, so wird die Spiegelbildlichkeit der CD-Spektren, die von entgegengesetzter Co-Konfiguration herrührt, vor allem durch Vergleich von  $\text{CpCo}(\epsilon)(i)$  (Fig. 6b) mit den  $\delta$ -Verbindungen von Fig. 6a deutlich. Ähnliches gilt für die Iod-Verbindungen der  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Reihen (Fig. 6c). Die vorliegende Konformationsanalyse zeigt, dass sich die Konformationsvorstellungen und Regeln, die an  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -amidinato- und  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -thioamidato-Verbindungen mit viergliedrigen Chelatringen und ihre Ausdehnung auf  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Verbindungen mit fünfgliedrigen Chelatringen, nicht auf die hier beschriebenen  $\text{CpCo}(\alpha)$ -Verbindungen mit verschiedenen Chelatringen übertragen lassen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Stickstoff-Atmosphäre unter Verwendung von absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

### *Darstellung der Pyridinimine $\alpha$ - $\gamma$ und der Pyrrolimine $\delta\text{H}$ - $\zeta\text{H}$*

100 mmol 2-Pyridin-carbaldehyd, 2-Acetylpyridin bzw. 2-Benzoylpyridin werden mit 15 ml (116 mmol) (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin in 150 ml Benzol erhitzt. Bei Einsatz von Acetylpyridin und Benzoylpyridin müssen Spuren von *para*-Toluolsulfonsäure zugesetzt werden. Das rücklaufende Lösungsmittel passiert zur Entfernung des Wassers eine Soxhlehülse mit wasserfreiem  $\text{CaSO}_4$ .

Die Iminbildung kann IR-spektroskopisch an der Abnahme der C=O-Schwingung und dem Anwachsen der C=N-Schwingung verfolgt werden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit einer Kugelrohrdestille im Hochvakuum destilliert, wobei nach den Edukten die Produkte  $\alpha$  (140–150°C),  $\beta$  (150–160°C) und  $\gamma$  (180–190°C) in 80–90% Ausbeute als zähe, gelbliche Öle übergehen.

Ähnlich werden aus 2-Pyrrol-carbaldehyd bzw. 2-Acetylpyrrol und (-)-1-Phenylethylamin bzw. (-)-3-Aminomethylpiperin die entsprechenden Pyrrolimine  $\delta\text{H}$ - $\zeta\text{H}$  dargestellt.  $\delta\text{H}$  und  $\zeta\text{H}$  werden im Hochvakuum bei 150–160°C und  $\epsilon\text{H}$  bei 160–170°C destilliert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Schiffbasen  $\alpha$ - $\gamma$  und  $\delta\text{H}$ - $\zeta\text{H}$  sind in Tab. 2, die Drehwerte in Tab. 3 zusammengefasst.

### *Darstellung der Komplexe $[\text{CpCo}(\alpha\text{-}\gamma)(a)]\text{I}$ und $[\text{CpCo}(\alpha\text{-}\gamma)(a)]\text{PF}_6$*

Zu 2.0 g (5 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$  [22,23] werden in 100 ml Benzol 6 mmol des entsprechenden Liganden  $\alpha$ - $\gamma$  zugegeben. Nach 30 Min für  $\alpha$ , 2 h für  $\beta$  bzw. 24 h für  $\gamma$  ist die CO-Entwicklung beendet und die Lösung über dem voluminösen Niederschlag nur noch schwach gefärbt. Nach Zusatz von 100 ml Petrolether wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und zur Reinigung mit 100 ml  $\text{CH}_3\text{CN}/200$  ml Petrolether umgefällt. Die analytischen Daten der Iodid-Komplexe  $[\text{CpCo}(\alpha\text{-}\gamma)(a)]\text{I}$  enthält Tabelle 1, Ausbeuten etwa 95%.

Zur Umwandlung in die  $\text{PF}_6$ -Salze  $[\text{CpCo}(\alpha\text{-}\gamma)(a)]\text{PF}_6$  werden 2 mmol der Iodide  $[\text{CpCo}(\alpha\text{-}\gamma)(a)]\text{I}$  in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g (3 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 5 ml Wasser versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf etwa 50°C wird durch Zugabe von 300 ml Wasser ausgefällt. Die abfiltrierten und mehrmals

mit Wasser gewaschenen Niederschläge löst man in Acetonitril und trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ . Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels erhält man die  $\text{PF}_6$ -Salze  $[\text{CpCo}(\alpha-\gamma)(a)]\text{PF}_6$ , die zur weiteren Reinigung mit Sephadex/THF chromatographiert werden, wobei die Verunreinigungen auf der Säule zurückbleiben (Tab. 1), Ausbeuten 70–95%.

*Darstellung der Komplexe  $[\text{CpCo}(\alpha-\gamma)(c)]\text{PF}_6$*

Die Komplexe  $[\text{CpCo}(\alpha-\gamma)(a)]\text{PF}_6$  wandeln sich in  $\text{SOCl}_2$  im Laufe von 10–20 Min bei Raumtemperatur in die Komplexe  $[\text{CpCo}(\alpha-\gamma)(c)]\text{PF}_6$  um, kenntlich am Farbumschlag von dunkelbraun nach violett. Nach dem Abziehen von  $\text{SOCl}_2$  werden die Komplexe  $[\text{CpCo}(\alpha-\gamma)(c)]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit der fünffachen Menge Petrolether ausgefällt und aus Aceton/Ethergemischen bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

*Darstellung der Komplexe  $\text{CpCo}(\delta-\zeta)(a)$*

10 mmol der Pyrrolimine  $\delta\text{H}-\zeta\text{H}$  werden in 500 ml Ether mit einem Überschuss an NaH bei RT gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist (2–20 h). Die über eine mit trockenen Filterflocken belegte Fritte filtrierte Lösung wird zu einer Aufschlammung von 3.6 g (9 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$  in 100 ml Ether zugetropft. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Petrolether aufgeschlämmt und abfiltriert. Mit Petrolether wird überschüssiger Ligand  $\delta\text{H}-\zeta\text{H}$  ausgewaschen, bevor durch portionsweise Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  1/3 der neutrale Co-Komplex  $\text{CpCo}(\delta-\zeta)(a)$  aus dem entstandenen NaCl ausgewaschen wird. Aus der gesättigten Lösung kristallisiert bei  $-30^\circ\text{C}$  die Hauptmenge an  $\text{CpCo}(\delta-\epsilon)(a)$  aus, der Rest kann nach Chromatographie der Mutterlauge über Kieselgel gewonnen werden. Die erste Zone der Chromatographie mit Benzol enthält das bei geringem Überschuss an Na-Pyrrolimin entstehende  $\text{Co}(\delta-\zeta)_3$ . Mit Benzol/Ether 10/1 wird das Produkt  $\text{CpCo}(\delta-\zeta)(a)$  eluiert. Dunkle oktaedrische Kristalle. Gesamtausbeute 88–93%.

*Darstellung der Komplexe  $\text{CpCo}(\delta-\epsilon)(d)$*

2.4 mmol der Pyrrolimine  $\delta\text{H}-\epsilon\text{H}$  werden in 300 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  mit einem Überschuss NaH bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung gerührt. Die filtrierte Lösung wird zu einer Lösung von 1.0 g (2.2 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_3\text{F}_7)(\text{CO})\text{I}$  [24] in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol/Petrolether 1/1 eluiert man nicht umgesetztes Edukt und mit Benzol die rote Zone des Produkts  $\text{CpCo}(\delta-\epsilon)(d)$ , wobei sich jeweils das Diastereomere mit dem Tieffeld-Cp-Signal am Anfang, dasjenige mit dem Hochfeld-Cp-Signal am Ende der Zone anreichert [18]. Ausbeute 60–80%. Rote, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Feststoffe.

*Darstellung der Komplexe  $[\text{CpCo}(\delta)(i-p)]\text{I}$  und  $[\text{CpCo}(\delta)(i-p)]\text{PF}_6$*

Zu einer Lösung von 1.35 g (3 mmol)  $\text{CpCo}(\delta)(a)$  in 150 ml Benzol gibt man einen Überschuss des jeweiligen Phosphorliganden i–n (0.5–1 ml) und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Der nach kurzer Zeit ausfallende, flockige rote bis bräunliche Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit 10 ml Benzol und mit Petrolether gewaschen. Beim  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Derivat  $[\text{CpCo}(\delta)(n)]\text{I}$  tritt der Niederschlag erst bei Zugabe grosser Mengen an Petrolether auf. Zur Überführung in die  $\text{PF}_6$ -Salze

$[\text{CpCo}(\delta)(i-n)]\text{PF}_6$  löst man die Iodide  $[\text{CpCo}(\delta)(i-n)]\text{I}$  in möglichst wenig Methanol (10–50 ml) und gibt die doppelte molare Menge  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu. Nach 1 h Rühren fällt bis auf den Ansatz mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ , der wie für die Mutterlaugen beschrieben aufgearbeitet wird, ein rötlicher feinkristalliner Niederschlag aus, der in allen Fällen aus dem reinen oder stark angereicherten schwerlöslichen Diastereomeren besteht. Man filtriert ab, wäscht 3-mal mit je 3 ml Methanol und trocknet die Kristalle.

Die Mutterlaugen lässt man in 150 ml Wasser einfließen und schüttelt die Produkte mit 150 ml Methylenchlorid aus. Die organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschliessend chromatographiert. Die Produkte werden vom Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ -Gemischen (meist 10/1) eluiert. Rötliche kristalline Verbindungen. Gesamtausbeute 75–95%.

Analog zu den Phosphorkomplexen erhält man bei Umsetzung von  $\text{CpCo}(\delta)(a)$  mit den Isonitrilen o und p die Komplexe  $[\text{CpCo}(\delta)(o-p)]\text{I}$  bzw. nach der Umfällung  $[\text{CpCo}(\delta)(o-p)]\text{PF}_6$ . Allerdings sind die Isonitrilkomplexe nicht kristallin und bei weitem instabiler als die Phosphin-Verbindungen, so dass selbst nach mehrmaligem Chromatographieren keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten wurden.

#### *Darstellung des Komplexes $\text{CpCo}(\delta)(h)$*

In 60 ml Benzol werden 1.06 g (2.4 mmol)  $\text{CpCo}(\delta)(a)$  und 1 ml  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  1.5 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man an Kieselgel/Acetonitril. Mit Pyridin/Acetonitril 1/2 eluiert man das Produkt als rote Zone. Beim Abziehen des Lösungsmittels bildet sich ein aufschäumender Feststoff, der in Petrolether mässig, in allen anderen Lösungsmitteln gut löslich ist. Aus einer gesättigten Petrolether-Lösung kristallisiert bei  $-30^\circ\text{C}$  bevorzugt das Diastereomere mit dem tieffeldverschobenen Cyclopentadienylsignal aus (Anreicherung des Diastereomeren mit dem Tieffeld-Cp-Signal von 39/61 auf 45/55 im ersten Kristallisationsschritt).

#### *Darstellung der Komplexe $\text{CpCo}(\delta)(e)$ und $\text{CpCo}(\epsilon)(f)$*

Rührt man  $\text{CpCo}(\delta)(a)$  bzw.  $\text{CpCo}(\epsilon)(a)$  mit einem grossen Überschuss an  $\text{NaNO}_2$  bzw.  $\text{KSCN}$  in THF einige Stunden, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert die Reaktionsmischung über Kieselgel, so erhält man mit Benzol/Ether 1/1 neben den Edukten  $\text{CpCo}(\delta)(e)$  als rote Zone bzw.  $\text{CpCo}(\epsilon)(f)$  als violette Zone.

#### *Darstellung des Komplexes $\text{CpCo}(\delta)(g)$*

Man löst 320 mg (0.7 mmol)  $\text{CpCo}(\delta)(a)$  in 20 ml Benzol und gibt 0.2 ml Eisessig sowie 160 mg (0.7 mmol)  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu. Nach 5 h bei Raumtemperatur filtriert man vom entstandenen  $\text{AgI}$  ab, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt in 2 ml Aceton und 10 ml Ether auf. Nach einigen Tagen bei  $-30^\circ\text{C}$  fällt  $\text{CpCo}(\delta)(g)$  aus dieser Lösung in Form von violetten Nadeln aus.

#### *Darstellung des Komplexes $\text{CpCo}(\delta)(b)$*

Umsetzung von  $\text{CpCo}(\delta)(g)$  mit  $\text{KBr}$  in Aceton/Wasser 3/1 führt unter sofortigem Farbumschlag von violett nach blau zum Produkt  $\text{CpCo}(\delta)(b)$ , das mit Benzol/Ether 2/1 über Kieselgel als violette Zone chromatographiert werden kann.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 H. Brunner und B. Schönhammer, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 H. Brunner, Adv. Organometal. Chem., 18 (1980) 151.
- 3 H. Brunner, Acc. Chem. Res., 12 (1979) 250.
- 4 H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal und M. Creswick, Angew. Chem., 92 (1980) 645; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 641.
- 5 H. Brunner, J. Lukassek und G. Agrifoglio, J. Organomet. Chem., 195 (1980) 63.
- 6 I. Bernal, M. Creswick, H. Brunner und G. Agrifoglio, J. Organomet. Chem., 198 (1980) C4.
- 7 H. Brunner und G. Agrifoglio, J. Organomet. Chem., 202 (1980) C43.
- 8 H. Brunner, G. Agrifoglio, R. Benn und A. Ruffinska, J. Organomet. Chem., 217 (1981) 365.
- 9 H. Brunner in A. Müller und E. Diemann, Transition Metal Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Basel, (1981), 265.
- 10 H. Brunner und D.K. Rastogi, Inorg. Chem., 19 (1980) 891.
- 11 H. Brunner und D.K. Rastogi, Bull. Soc. Chim. Belg., 89 (1980) 883.
- 12 D.K. Rastogi und S. Rastogi, Polyhedron, 1 (1982) 233.
- 13 R.S. Cahn, C.K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem., 78 (1966) 413; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 5 (1966) 385.
- 14 V. Prelog und G. Helmchen, Angew. Chem., 94 (1982) 614; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 567.
- 15 C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet und A. Dormond, J. Organomet. Chem., 73 (1974) 67.
- 16 K. Stanley und M.C. Baird, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6599.
- 17 Die Priorität von Imin-*N* gegenüber Pyridin/Pyrrrol-*N* ergibt sich aus der Regel über die Behandlung aromatischer Systeme (Lit. 12, S. 422).
- 18 H. Brunner und W. Rambold, J. Organomet. Chem., 64 (1974) 373.
- 19 R. Benn, J. Klein, A. Ruffinska und G. Schroth, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1595.
- 20 H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal, G.M. Reisner und R. Benn, J. Organomet. Chem., 243 (1983) 179.
- 21 R. Benn, A. Ruffinska und G. Schroth, J. Organomet. Chem., 217 (1981) 94.
- 22 R.F. Heck, Inorg. Chem., 4 (1965) 855.
- 23 R.B. King, Z. Naturforsch. B, 19 (1964) 1160.
- 24 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3593.