

- [65] D. J. Mason, A. Dietz u. C. DeBoer: Antimicrob Agents for Chemotherapy 1962. American Society for Microbiology, 1963, S. 554.
- [66] B. J. Magerlein, R. D. Birkenmeyer, R. R. Herr u. F. Kagan, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2459 (1967); und frühere Veröffentlichungen.
- [67] G. B. Howarth, W. A. Szarek u. J. K. N. Jones, Chem. Commun. 1969, 1339.
- [68] N. Ishida, K. Kumagai, T. Niida, T. Tsuruoka u. H. Yumoto, J. Antibiotics Ser. A 20, 66 (1967).
- [69] S. Inouye, T. Tsuruoka, T. Ito u. T. Niida, Tetrahedron 23, 2125 (1968).
- [70] R. E. Gramera, R. M. Bruce, S. Hirase u. R. L. Whistler, J. Org. Chem. 28, 1401 (1963).
- [71] K. L. Rinehart, M. Hichens, A. D. Argoudelis, W. S. Chilton, H. E. Carter, M. P. Georgiadis, C. P. Schaffner u. R. T. Schillings, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3218 (1962).
- [72] T. H. Haskell u. S. Hanessian, J. Org. Chem. 28, 2598 (1963).
- [73] W. Meyer zu Reckendorf, Tetrahedron 19, 2033 (1963).
- [74] R. Gigg u. P. M. Carroll, Nature 191, 495 (1961).
- [75] A. K. Ganguly, O. Z. Sarre u. H. Reimann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7129 (1968).
- [76] G. A. Ellestad, M. P. Kunstmann, J. E. Lancaster, L. A. Mitscher u. G. Morton, Tetrahedron 23, 3893 (1967).
- [77] S. Umezawa, S. Koto, K. Tatsuta u. T. Tsumura, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 529 (1969); und anschließende Veröffentlichungen.

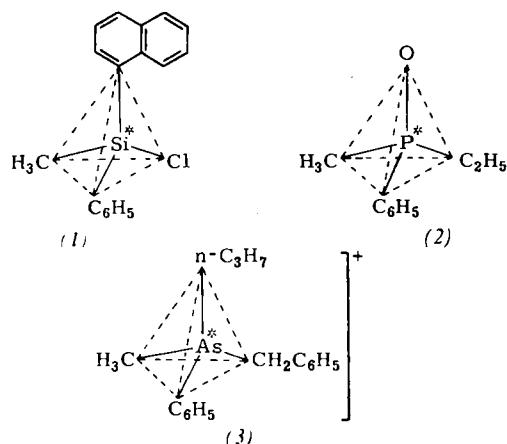
## Optische Aktivität an asymmetrischen Übergangsmetallatomen

Von Henri Brunner<sup>[\*]</sup>

Darstellung und Racematspaltung asymmetrischer Organometallverbindungen der Übergangsreihe mit vier verschiedenen Liganden am Metallatom werden beschrieben. Die optisch aktiven Komplexe sind zum Teil konfigurationsstabil, zum Teil racemisieren sie in Lösung. Ihre Eigenschaften und Reaktionen werden erläutert. – Auch aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz diastereotoper Gruppen lassen sich Asymmetriezentren an Übergangsmetallatomen nachweisen. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kernresonanzspektren ermöglicht Aussagen über die Konfigurationsstabilität solcher Verbindungen.

### 1. Einleitung

Bei Verbindungen, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom C(a, b, c, d) enthalten, lassen sich im allgemeinen die optischen Antipoden trennen<sup>[1,2]</sup>. Das gilt auch für andere Hauptgruppenelemente wie Beryllium<sup>[3,4]</sup>, Bor<sup>[3,5]</sup>, Silicium<sup>[6–8]</sup>, Germanium<sup>[9–11]</sup>, Stickstoff<sup>[12,13]</sup>, Phosphor<sup>[12,15–17]</sup>, Arsen<sup>[12,16]</sup> usw., wenn sie sich im Mittelpunkt eines vierfach verschieden substituierten Tetraeders befinden, wie die Beispiele (1)<sup>[7]</sup>, (2)<sup>[15,17]</sup>



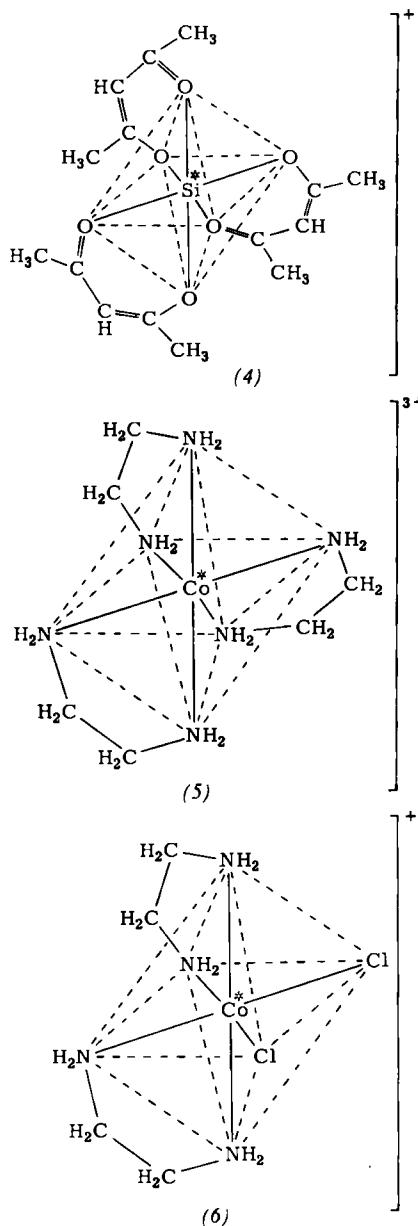
[\*] Prof. Dr. H. Brunner  
Anorganisch-chemisches Laboratorium  
der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

und (3)<sup>[16,18]</sup> zeigen. Die nachgewiesene optische Aktivität wird im folgenden durch ein Sternchen am Chiralitätszentrum gekennzeichnet. Nur einige oktaedrische Verbindungen von Hauptgruppenelementen wurden in optisch aktiver Form erhalten<sup>[19,20]</sup>, so z.B. das Kation  $[\text{Si}(\text{acac})_3]^+$  (4)<sup>[21]</sup>.

Hingegen gibt es von den Übergangsmetallen eine Vielzahl optisch aktiver oktaedrischer Chelat-Komplexe<sup>[19,20]</sup>. Die Kobalt-Kationen (5)<sup>[22–24]</sup> und (6)<sup>[25,26]</sup>, die bereits bei den grundlegenden Arbeiten A. Werners isoliert wurden, sind typisch für diese Verbindungsklasse. Optisch aktive Derivate tetraedrischen Aufbaus waren jedoch auf einige Komplexe<sup>[27–30]</sup> der Symmetrie  $C_2$  mit unsymmetrischen Chelat-Liganden der Art (7)<sup>[27]</sup> beschränkt geblieben.

Chirale optisch aktive Übergangsmetallverbindungen mit vier verschiedenen Substituenten  $M(L_1, L_2, L_3, L_4)$  (8a) und (8b), die den optisch aktiven organischen Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom entsprechen, waren bisher nicht bekannt. Unser Ziel war es nun, tetraedrische Übergangsmetallkomplexe  $M(L_1, L_2, L_3, L_4)$  mit vier verschiedenen Liganden darzustellen, bei diesen Verbindungen die optischen Antipoden (8a) und (8b) zu trennen und Reaktionen mit den optisch aktiven Komplexen durchzuführen, um deren stereochemischen Verlauf kennenzulernen.

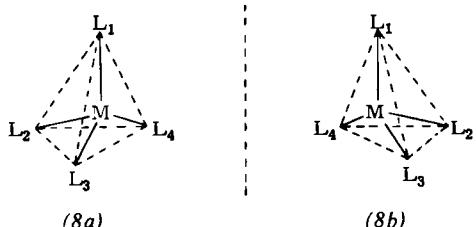
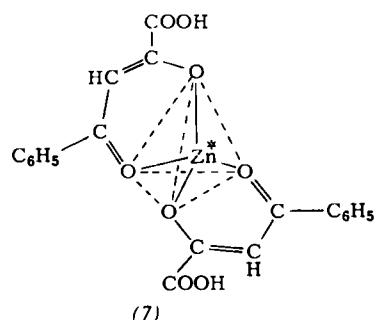
Zur Untersuchung der Stereochemie von Substitutionsreaktionen oktaedrischer Komplexe kann man sowohl von *cis-trans*-Isomeren als auch von Enantiomeren ausgehen.



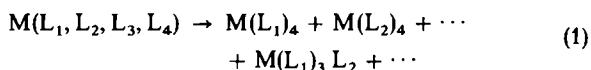
Aus dem Aufbau der Endprodukte ist Aufschluß über den räumlichen Ablauf der Reaktion zu erhalten. Bei *quadratisch-planaren* Komplexen ist man ausschließlich auf *cis-trans*-Isomere angewiesen, da Verbindungen dieser Art grundsätzlich nicht in optisch aktiver Form auftreten. Im Gegensatz dazu gibt es bei *tetraedrischen* Verbindungen keine *cis-trans*-Isomerie. In diesem Fall stehen nur optisch aktive Derivate zur Untersuchung der Stereochemie von Substitutionsreaktionen zur Verfügung. Wie diese zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen herangezogen werden können, zeigen die klassischen Arbeiten von *Ingold* und *Hughes* über die nucleophile Substitution am  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom<sup>[31]</sup> sowie neuere über Reaktionen von Silicium<sup>[6]</sup> und Phosphorverbindungen<sup>[14]</sup>. Ähnliche stereochemische Ergebnisse verspricht die Untersuchung optisch aktiver tetraedrischer Übergangsmetallverbindungen. Insbesondere der Vergleich von Substitutionsreaktionen tetraedrischer Verbindungen von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen erscheint reizvoll.

Bei der Darstellung tetraedrischer Übergangsmetallkomplexe  $M(L_1, L_2, L_3, L_4)$  sind im wesentlichen zwei Schwie-

rigkeiten zu überwinden. Zum einen fehlen Synthesemethoden, um derartige Komplexe so „nach Maß zu schneiden“, wie das bei organischen Verbindungen möglich



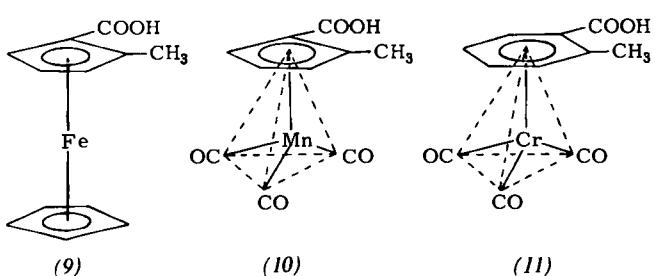
ist. Zum anderen sind Komplexe des Typs (8a) und (8b) häufig kinetisch instabil; sie dismutieren unter Bildung eines Gemisches aller denkbaren Produkte nach



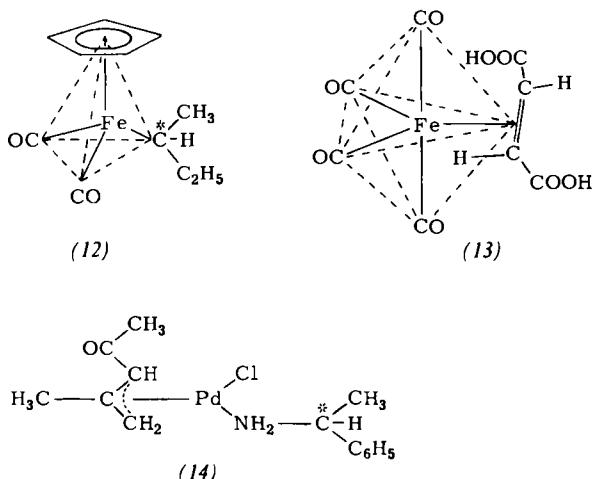
Solche „Scrambling“-Reaktionen sind bereits für viele Verbindungen von Hauptgruppen- und Übergangselementen mit mehreren verschiedenen Liganden nachgewiesen worden<sup>[32]</sup>.

Als besonders geeignet, diese Schwierigkeiten zu umgehen, erschienen Organometallverbindungen, denn die Synthesemöglichkeiten sind in diesem Bereich der Anorganischen Chemie noch am vielfältigsten. Außerdem sind in Organometallverbindungen die  $\sigma$ -Donorbindungen von den Liganden zum Metallatom durch zusätzliche  $\pi$ -Rückbindungen vom Metallatom in leere antibindende Ligandenorbitale verstärkt. Dieses Wechselspiel zwischen  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptor-Bindungen sollte zu einem relativ stabilen Bindungsgerüst führen, das Disproportionierungsreaktionen gemäß Gl. (1) ausschließt und das Voraussetzung für die Isolierung vierfach verschieden substituierter Derivate und die anschließende Racematspaltung ist.

Optisch aktive Organometallverbindungen der Übergangsreihe sind zwar schon bekannt, z.B. in 1,2-Position verschieden substituierte Ferrocen<sup>[33–36]</sup>, Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan<sup>[33, 36, 38]</sup> und Benzol-tricarbonyl-chrom-Derivate<sup>[33, 39–41]</sup> wie (9)<sup>[36]</sup>, (10)<sup>[37, 38]</sup> bzw. (11)<sup>[37, 41]</sup>:



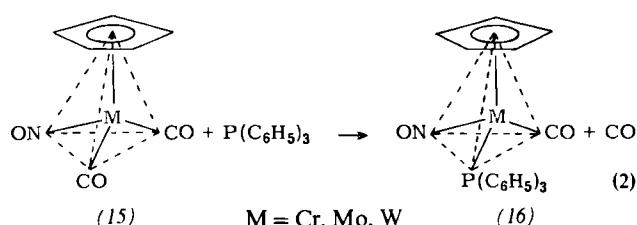
jedoch im Gegensatz zu den Verbindungen M(L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>) (8a) und (8b) ist in den Komplexen (9)–(11) und ebenso in den optisch aktiven Alkyl-[<sup>42</sup>], Olefin-[<sup>43</sup>–<sup>46</sup>] und Allyl-Derivaten[<sup>47</sup>,<sup>48</sup>], (12)<sup>[42]</sup>, (13)<sup>[44,45]</sup> bzw. (14)<sup>[47,48]</sup>



nicht das Metallatom das Chiralitätszentrum, sondern die optische Aktivität der Komplexe ist auf die Dissymmetrie der Liganden, speziell ihrer asymmetrischen C-Atome, zurückzuführen. Die in den freien Liganden noch vorhandene Symmetrieebene wird durch die Komplexbildung aufgehoben, weshalb man die Verbindungen (9)–(11), (13) und (14) auch als zur planaren Chiralität gehörig bezeichnet[<sup>49</sup>].

## 2. Darstellung vierfach verschiedener substituierter Übergangsmetallkomplexe

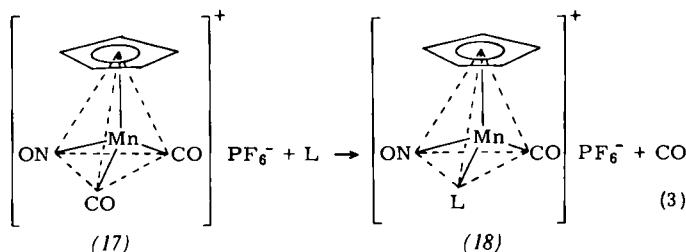
Bei der Umsetzung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-nitrosyl-Komplexe (15) von Chrom, Molybdän und Wolfram<sup>[50]</sup> – leicht zugängliche Verbindungen, die bereits drei verschiedene Liganden enthalten – mit Triphenylphosphoran wird nach



eine CO-Gruppe durch das Phosphan ersetzt, und es entstehen die Monosubstitutionsprodukte (16) mit vier verschiedenen Liganden am Metallatom<sup>[51,52]</sup>. Bei der Substitution des starken  $\pi$ -Acceptors CO gegen Triphenylphosphoran erhöht sich die Elektronendichte am Metallatom, wodurch die M→C-Rückbindung zur verbleibenden CO-Gruppe verstärkt wird. Das hat zur Folge, daß der CO-Ligand in (16) wesentlich fester gebunden und damit schwerer substituierbar ist als die CO-Liganden in (15). Die Reaktion kommt deshalb auch bei einem Überschuß an Triphenylphosphoran auf der Stufe der Monosubstitution zum Stillstand<sup>[51]</sup>.

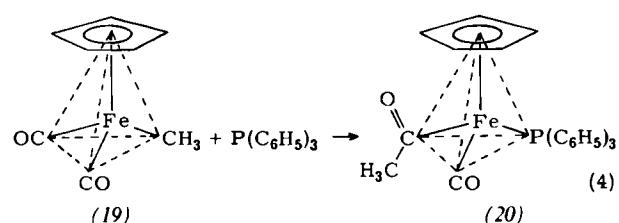
Es ist üblich anzunehmen, daß der  $\pi$ -Cyclopentadienyl-Ligand drei Koordinationsstellen am Metallatom besetzt. Die Verbindung (16) wäre daher als oktaedrisch und nicht als pseudotetraedrisch zu klassifizieren. Diese Betrachtungsweise ist nicht unbestritten<sup>[53]</sup>. Da jedoch am Metallatom nur vier Liganden vorhanden sind, gibt es für Komplexe des Typs C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M(L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>), unabhängig von der Art der Bindung der Cyclopentadienylgruppe, nur die stereochemischen Möglichkeiten des Tetraeders, nämlich zwei entgegengesetzte Konfigurationen.

Substitutionsversuche an [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>NO][PF<sub>6</sub>]<sup>[54,55]</sup> (17) zeigten, daß die CO-Gruppen des Kations durch andere Liganden leichter ersetzbar sind als die des isoelektronischen Neutralkomplexes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>NO<sup>[56,57]</sup>. Das ist auf die positive Ladung des Mn-Komplexes zurückzuführen, die eine starke Rückbindung vom Metallatom zu den Carbonylgruppen verhindert. Die CO-Liganden sind also nur locker gebunden und lassen sich leicht nach

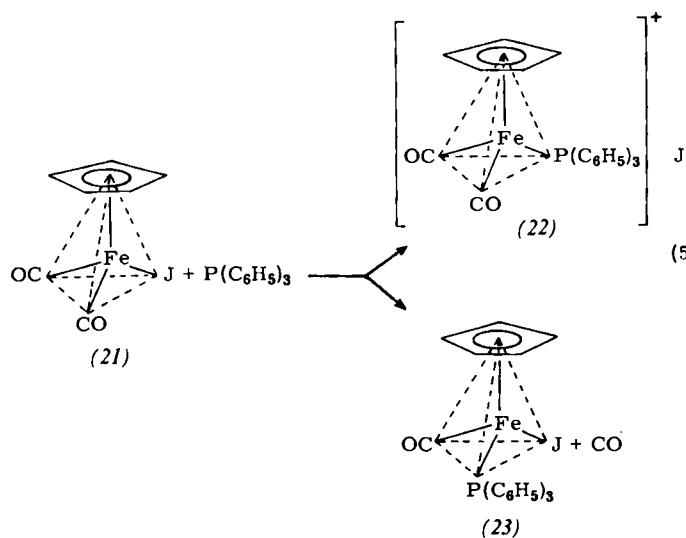


gegen viele Donoren L, wie Phosphane, Phosphite, Arsane und Isocyanide, austauschen. Bei Raumtemperatur entstehen so die Monosubstitutionsprodukte (18), bei erhöhter Temperatur auch die entsprechenden Disubstitutionsprodukte<sup>[56]–[59]</sup>. Es gelingt jedoch mühelos, die Reaktion auf der Stufe der Monosubstitution anzuhalten; die Reaktivitätsabstufung kommt dem Versuch, vierfach verschiedene substituierte Übergangsmetallkomplexe darzustellen, sehr entgegen.

Wir haben diese Substitutionsreaktionen durchgeführt, um asymmetrische Komplexe für die Racematspaltung zu erhalten. Es wurden indes auch andere Reaktionen beschrieben, bei denen Verbindungen mit vier verschiedenen Liganden auftreten, ohne daß damit stereochemische Ziele verfolgt wurden. So lagert sich z.B. Cyclopentadienyl-dicarbonyl-methyl-eisen (19) bei Einwirkung von Triphenylphosphoran nach Gl. (4) um<sup>[60,61]</sup>.

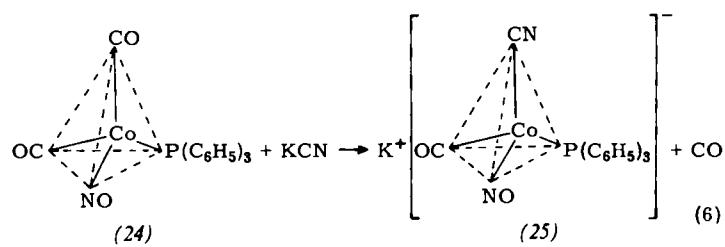


Dabei wandert die Methylgruppe vom Eisenatom an das Kohlenstoffatom eines Carbonyl-Liganden unter Bildung einer Acetylgruppe in (20). Bei der Reaktion von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-jodo-eisen (21)



werden die Liganden CO und  $\text{J}^-$  zu etwa gleichen Teilen durch Triphenylphosphan ersetzt<sup>[61]</sup>. Die bei der CO-Substitution entstehende Verbindung (23) enthält ebenfalls vier verschiedene Substituenten am Eisenatom.

Die Umsetzung des leicht zugänglichen Komplexes (24)<sup>[62]</sup> mit KCN ergibt nach



das Kaliumsalz des Carbonyl-nitrosyl-triphenylphosphan-cyano-cobaltat-Ions (25)<sup>[63]</sup>.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß es mit den Synthesemethoden der Organometall-Chemie ohne weiteres gelingt, in annähernd tetraedrische Moleküle vier verschiedene Substituenten einzubauen, und daß die Produkte,

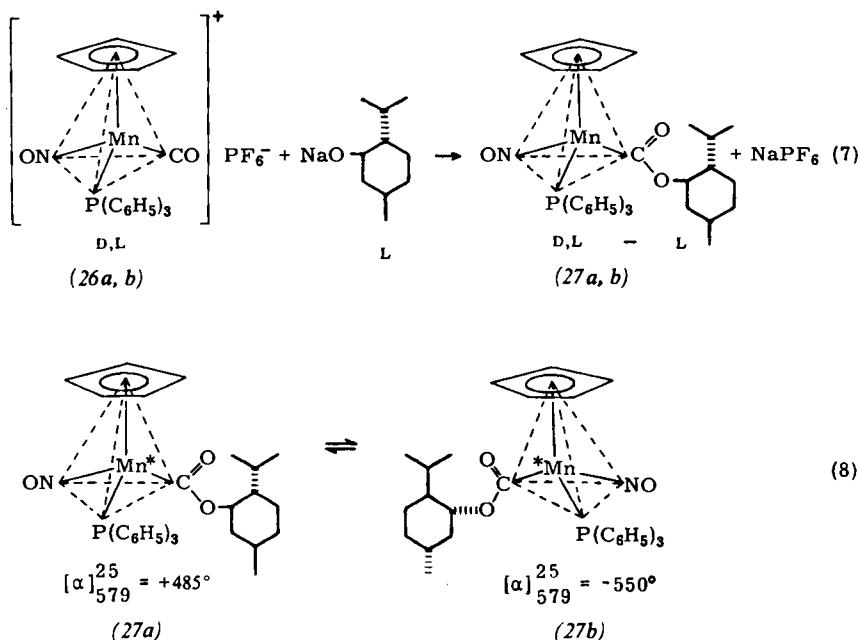
von wenigen Ausnahmen abgesehen<sup>[64]</sup>, kinetisch stabil sind und nicht gemäß Gl. (1) disproportionieren.

Bei Verbindungen des Typs (16), (18), (20), (23) und (25) sollten sich – wie mehrfach vorhergesagt<sup>[63, 65–67]</sup> – grundsätzlich die optischen Antipoden trennen lassen. Entsprechende Versuche mit dem Anion des Salzes (25) blieben jedoch bisher erfolglos<sup>[67]</sup>. Im folgenden wird nun gezeigt, wie die Beispiele der Gleichungen (2)–(6) – stereochemisch umfunktioniert – zur Racematspaltung oder zum NMR-spektroskopischen Nachweis von Asymmetriezentren am Metallatom herangezogen werden können.

### 3. Diastereomere Mangankomplexe

In der Verbindung Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-triphenylphosphan-mangan-hexafluorophosphat (26a, b)<sup>[56–59]</sup> ist das Manganatom annähernd tetraedrisch von vier verschiedenen Liganden umgeben. Die komplexen Kationen liegen daher in enantiomeren Paaren vor, zu je 50% in der D- und in der L-Konfiguration. Die D, L-Symbole werden nur zur Unterscheidung der beiden entgegengesetzten Konfigurationen gebraucht. Enantiomere trennt man, indem man sie mit einer optisch aktiven Hilfskomponente in Diastereomere überführt, die verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen<sup>[1, 2]</sup>. Als optisch aktiver Hilfsstoff eignet sich in diesem Fall sehr gut das Anion des natürlich vorkommenden Alkohols Menthol, dem die Konfiguration L zugeschrieben sei. Das Mentholat-Ion addiert sich an den Carbonylkohlenstoff des komplexen Kations<sup>[68]</sup> unter Bildung einer Estergruppe.

Dabei entsteht das Diastereomerenpaar D,L/L,L (27a, b). Die beiden Diastereomere (27a) und (27b) lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit voneinander trennen: Während sich die (+)-drehende Verbindung (27a) in Pentan löst, ist die (-)-drehende (27b) in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwerlöslich<sup>[68]</sup>.



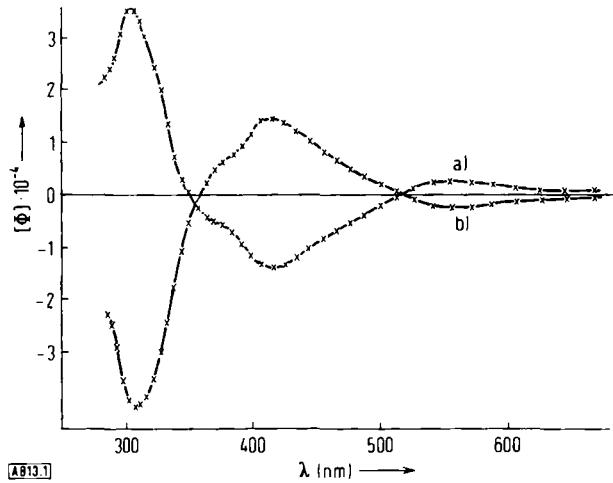


Abb. 1. ORD-Spektren von a) (27a) und b) (27b) in Benzol.

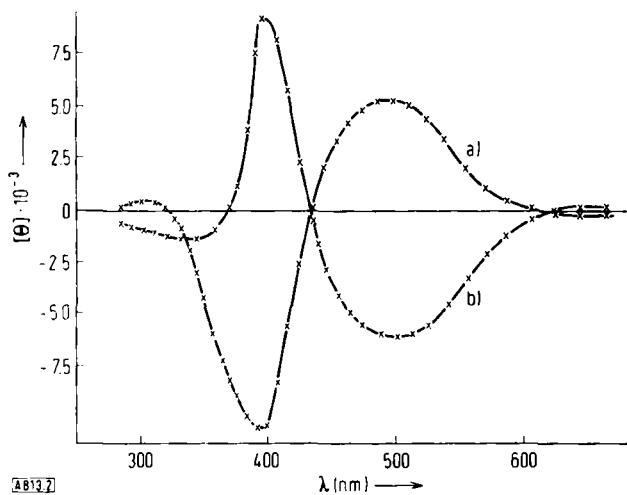


Abb. 2. CD-Spektren von a) (27a) und b) (27b) in Benzol.

Im festen Zustand sind beide Komplexe konfigurationsstabil; ihre optischen Drehwerte verändern sich bei Raumtemperatur nicht<sup>[68]</sup>. In Lösung hingegen verlieren sowohl (27a) als auch (27b) ihre hohen Drehwerte während Stunden. Zwischen beiden Formen stellt sich dabei Gleich-

gewicht (8) ein, da sich in Lösung die Konfiguration an den Manganatomen ändert<sup>[68, 73]</sup>. Von beiden Seiten her wird in Benzol-Lösung der unveränderliche Gleichgewichtswert  $[\alpha]_{579}^{25} = +90^\circ$  erreicht.

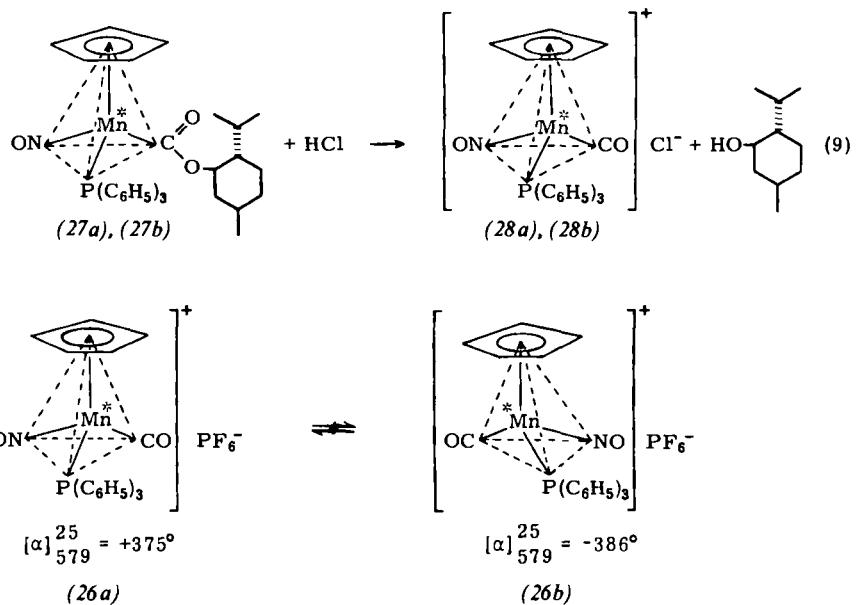
Die Diastereomeren (27a) und (27b) lassen sich über Gleichgewicht (8) beliebig oft ineinander umwandeln, wenn man die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse berücksichtigt. Erhitzt man z. B. das leichter lösliche (+)-drehende (27a) in Pentan, so scheidet sich nach einiger Zeit das schwerer lösliche (-)-drehende (27b) rein ab<sup>[68]</sup>.

Die ORD- und CD-Spektren von (27a) und (27b) sind in den Abbildungen 2 und 3 wiedergegeben. Beide Verbindungen enthalten den gleichen L-Menthylrest, der jedoch oberhalb 300 nm nicht absorbiert. Die Banden in diesem Bereich sind daher nur auf den Metallchromophor und seine Wechselwirkung mit den Liganden zurückzuführen. Da die Konfigurationen der Metallatome in (27a) und (27b) entgegengesetzt sind, ergeben sich annähernd spiegelbildliche ORD- und CD-Kurven.

#### 4. Enantiomere Mangankomplexe

In Abschnitt 3. wurde die Darstellung der diastereomeren Manganverbindungen (27a) und (27b) aus dem racemischen Gemisch von  $[C_6H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3][PF_6]$  (26a, b) beschrieben. Zur Vervollständigung der Racematspaltung muß aus den Diastereomeren (27a) und (27b) der optisch aktive Hilfsstoff, das Mentholat-Ion, wieder abgespalten werden. Geeignet hierfür ist die Umsetzung mit Säuren, wodurch sich Alkoholat aus metallgebundenen Estergruppen entfernen läßt<sup>[69, 70]</sup>.

Leitet man trockenes HCl durch Lösungen der neutralen Esterderivate (27a) und (27b) in Toluol – am besten bei  $-20^\circ C$  um die Epimerisierung zu verhindern –, so fallen innerhalb weniger Minuten die Chloride der Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-triphenylphosphoran-mangan-Kationen (28a) und (28b) aus<sup>[71]</sup>. Der Menthoxyster wird dabei eliminiert. Die Chloride lassen sich mit  $NH_4PF_6$  in die wasserunlöslichen Hexafluorophosphate (26a) und (26b) umwandeln<sup>[71]</sup>.

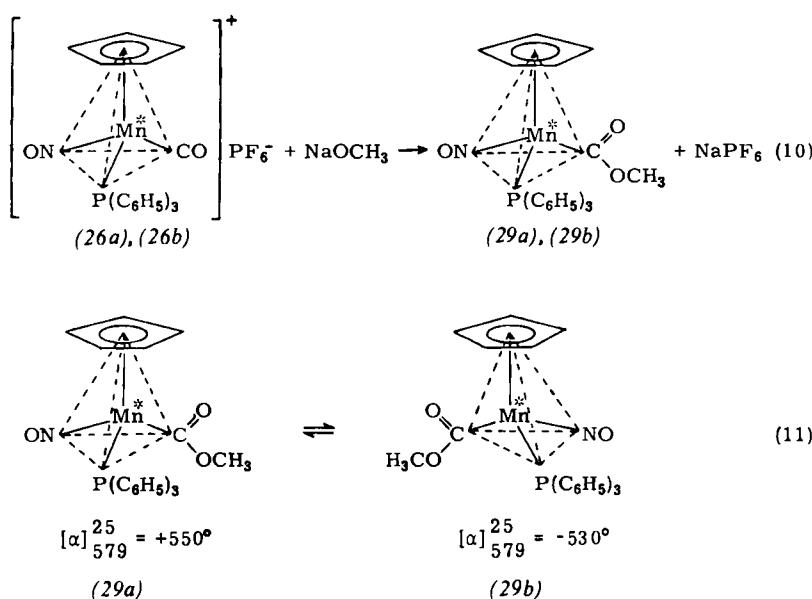


Diese Reaktionen sind stereospezifisch. Aus dem (+)-drehenden Diastereomeren (27a) entsteht die (+)-Form des Salzes (26a); das (-)-drehende (27b) ergibt die (-)-Form des Salzes (26b)<sup>[71]</sup>. Da die Reaktion mit HCl nur an den Liganden abläuft, sind die Asymmetriezentren an den Metallatomen davon nicht berührt. Daher haben sowohl die beiden (+)-drehenden Verbindungen (26a) und (27a) als auch die beiden (-)-drehenden (26b) und (27b) die gleiche relative Konfiguration am Manganatom<sup>[71]</sup>. Die optischen Drehwerte der Salze (26a) und (26b) stimmen bis auf das Vorzeichen innerhalb der Fehlergrenzen überein, wie für Enantiomere zu erwarten.

Die optische Aktivität der Diastereomeren (27a) und (27b) ist zum Teil auf die drei asymmetrischen Kohlenstoffatome im Menthylrest zurückzuführen. In (26a) und (26b) dagegen ist kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthalten. Ihre optische Aktivität beruht daher ausschließlich auf asymmetrischen Metallatomen<sup>[71]</sup>.

Im Gegensatz zu den in Lösung epimerisierenden Diastereomeren (27a) und (27b) erweisen sich die Salze (26a) und (26b) als konfigurationsstabil. Ihre Lösungen in Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran sind auch bei höherer Temperatur wochenlang haltbar, ohne daß eine Verminderung der Drehwerte zu beobachten ist<sup>[71]</sup>. Ebenso wenig verändern sich die Drehwerte in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphoran. Rückseitenangriff von Triphenylphosphoran, der unter Ausbildung S<sub>N</sub>2-artiger Übergangszustände zur Racemisierung führen sollte, tritt also nicht ein<sup>[71]</sup>.

Die optisch aktiven Salze (26a) und (26b) können zur Synthese anderer optisch aktiver Verbindungen verwendet werden. So ergibt z.B. die Reaktion mit Natriummethanolat nach



die neutralen Methylester (29a) und (29b)<sup>[72]</sup>. Aus dem (+)-drehenden (26a) entsteht die (+)-Form von (29a) und aus dem (-)-drehenden (26b) die (-)-Form von (29b). Auch in diesem Fall erweisen sich die Drehwerte für die optischen Antipoden als spiegelbildlich<sup>[72]</sup>.

Die gleichen Methylester (29a) und (29b) erhält man, wenn auf die Menthylester (27a) und (27b) in Methanol Natriummethanolat einwirkt.

Im Lösungsmittel Methanol ist das Gleichgewicht völlig auf der Seite von (29a) und (29b)<sup>[72]</sup>. Das (+)-drehende Diastereomere (27a) geht bei dieser Reaktion in den (+)-

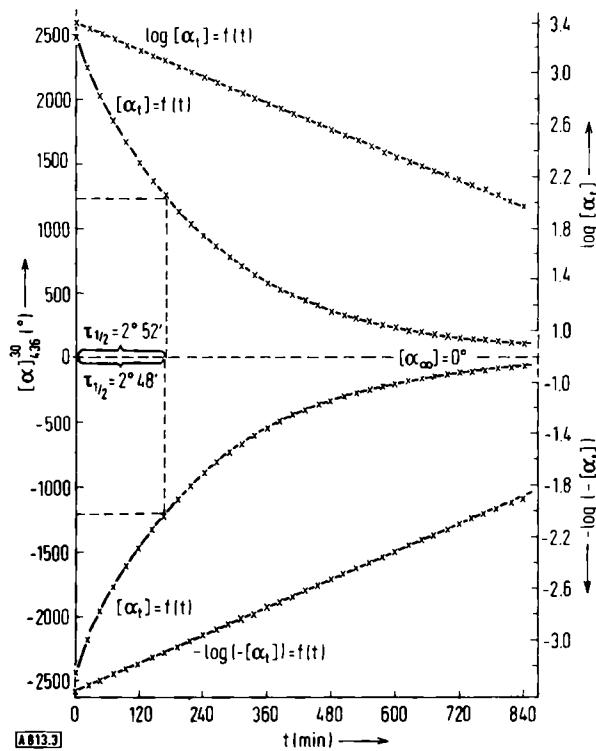
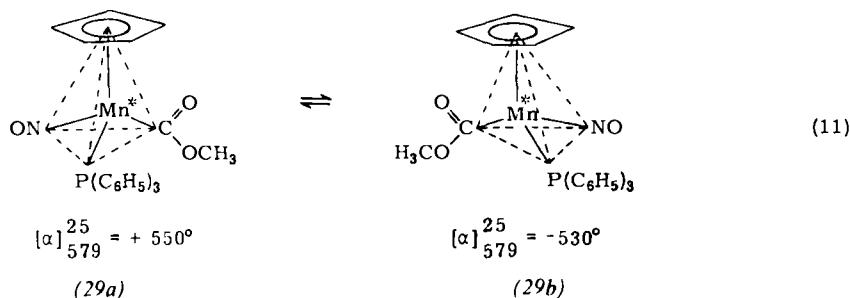
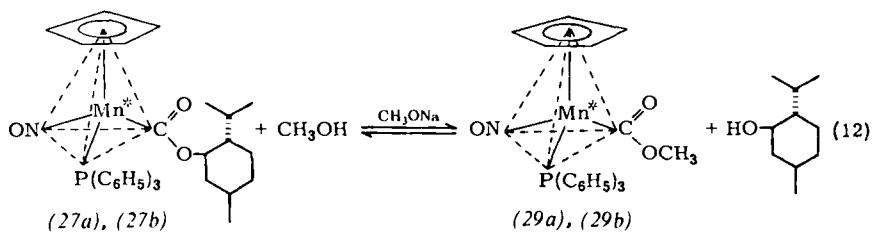


Abb. 3. Optische Drehwerte  $[\alpha]$  von (29a) und (29b) als Funktion der Zeit bei 30°C in Benzol (linker Ordinatenmaßstab);  $\log [\alpha]$  als Funktion der Zeit (rechter Ordinatenmaßstab).

drehenden Methylester (29a) über und das (-)-drehende Diastereomere (27b) in den (-)-drehenden Methylester (29b)<sup>[72]</sup>.

Auch (29a) und (29b) sind im festen Zustand konfigurationsstabil<sup>[72]</sup>. Die in Lösung eintretende Racemisierung

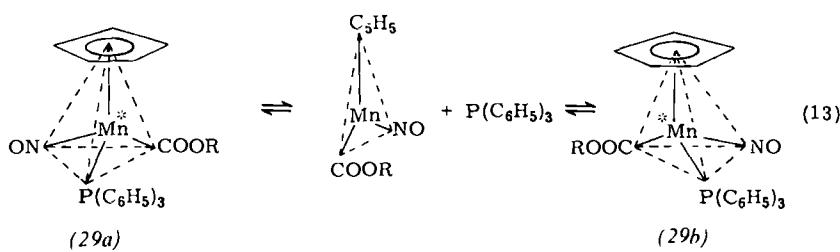


kann kinetisch untersucht werden. Mit fortschreitender Zeit fallen die Drehwerte von beiden Seiten aus exponentiell ab und erreichen schließlich den Wert Null (Abb. 3)<sup>[73]</sup>. Trägt man den Logarithmus von  $[\alpha_t]$ , dem Drehwert zur Zeit t, gegen die Zeit auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung sich die Geschwindigkeitskonstante für die Annäherung an das Racemisierungsgleichgewicht errechnen lässt. Der Drehwertabfall ist eine Reaktion 1. Ordnung mit der Halbwertszeit 170 min bei 30°C in Benzol-Lösung. Die Aktivierungsenergie für die Racemisierung beträgt 31.1 kcal/mol, die Aktivierungsentropie 21.8 cal/mol·°K.

Für die Konfigurationsänderung am Manganatom kommen intramolekulare und intermolekulare Mechanismen in Betracht. Stark positive Aktivierungsentropien bei Reaktionen von Organometallverbindungen in unpolaren Lösungsmitteln werden in der Regel als Hinweis für einen dissoziativen Mechanismus gewertet<sup>[74, 75]</sup>. Die Aktivierungsparameter sprechen also für einen intermolekularen Mechanismus<sup>[73]</sup> der Art

Fällen entstehenden, koordinativ ungesättigten Metallkomplex ein stabiles Ligandenmolekül. Da P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Dissoziationen aus Übergangsmetallkomplexen bekannt sind<sup>[76]</sup>, ist die Spaltung der Mn—P-Bindung der wahrscheinlichste Vorgang für die Konfigurationsänderung am Manganatom<sup>[73]</sup>, der nicht nur der Racemisierung von (29a) und (29b) sondern auch der Epimerisierung von (27a) und (27b) zugrunde liegen dürfte.

Die enantiomeren Methyl-Derivate (29a) und (29b) sind vom gleichen Verbindungstyp wie die Menthyl-Derivate (27a) und (27b). Ein Vergleich dieser Verbindungen, die sich nur im Alkylrest der Estergruppe unterscheiden, sollte Aufschluß darüber geben, ob elektronische oder sterische Effekte für die Konfigurationsänderung am Manganatom verantwortlich sind. Während die elektronischen Effekte der unterschiedlichen OR-Gruppen auf die Spaltung der im Molekül weit entfernten Mn—P-Bindung annähernd gleich sein sollten, sind die sterischen Effekte von Methyl- und Menthylrest sehr verschieden. Die Menthylgruppe ist wesentlich raumerfüllender als die



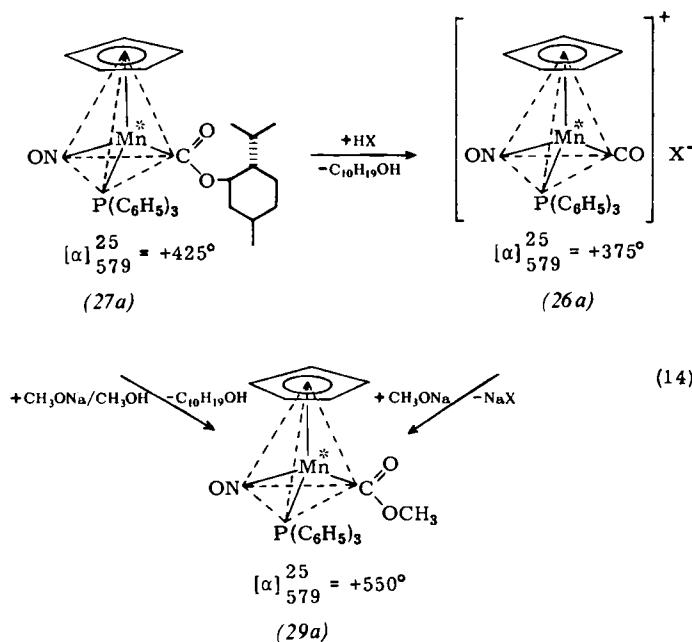
Metall-Cyclopentadienyl- und Metall-Nitrosyl-Bindungen werden im allgemeinen bei Raumtemperatur in Komplexen wie (29a) und (29b) nicht gelöst. Auch die Spaltung der Metall-Ester-Bindung würde entweder zu energiereichen Ionen oder Radikalen führen. Nur die Abspaltung von Triphenylphosphan nach Gl. (13) ergibt neben dem in allen

Methylgruppe, insbesondere wegen des sperrigen Isopropylrestes in 2-Position.

Die Messung ergibt für die Menthylverbindungen (27a) und (27b) nahezu die gleichen kinetischen Daten wie für die Methylverbindungen (29a) und (29b).

Daraus ist zu schließen, daß der sterische Effekt bei der Racemisierung keine sehr große Rolle spielt. Ob die Mn—P-Bindung gespalten wird, hängt daher vor allem von der Elektronendichte am Metallatom ab.

Bisher wurden in der Manganreihe sechs optisch aktive Verbindungen dargestellt: Die drei (+)-drehenden Komplexe (26a), (27a) und (29a) können, wie in Schema (14) angegeben, ineinander umgewandelt werden; die



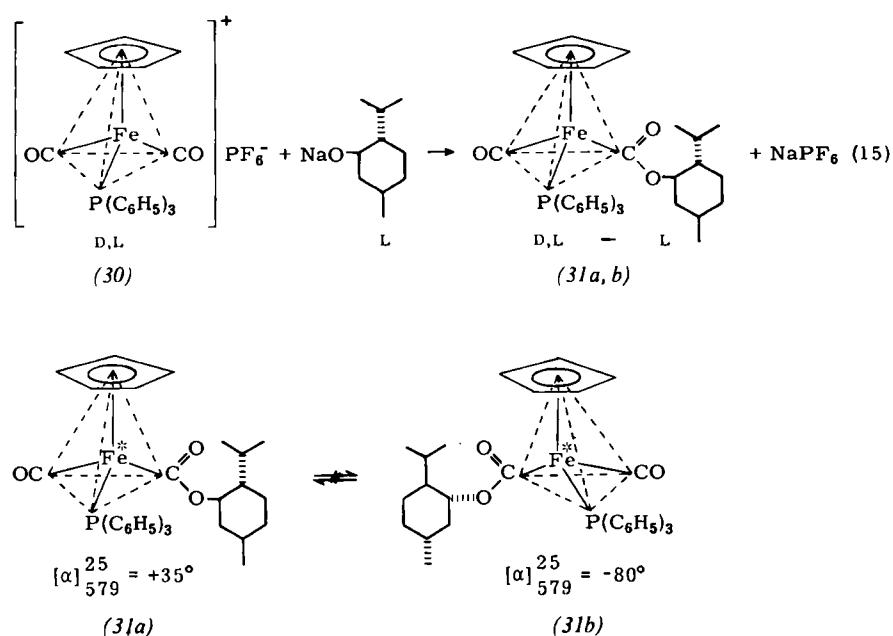
drei (-)-drehenden Komplexe (26b), (27b) und (29b) ebenfalls. Da diese Reaktionen nur an den Liganden ablaufen, bilden sowohl die (+)-drehenden als auch die (-)-drehenden Komplexe Reihen gleicher relativer Konfiguration am Manganatom. Die Konfigurationen (27) und (29) sind labil; die Produkte racemisieren in Lösung. Die Konfigurationen (26) sind stabil; die optischen Drehwerte der Komplexe verändern sich auch in Lösung nicht.

## 5. Diastereomere Eisenkomplexe

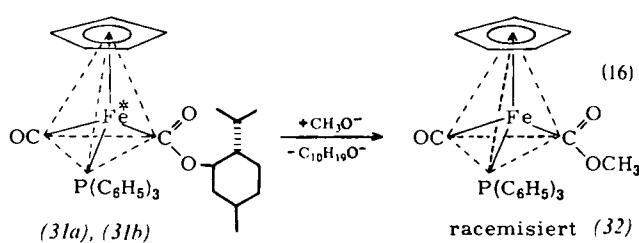
Cyclopentadienyl-dicarbonyl-triphenylphosphan-eisen-hexafluorophosphat (30)<sup>[6,1]</sup> eignet sich als Edukt für eine andere Reihe optisch aktiver Organometallverbindungen. Das Kation in (30) ist nicht chiral, denn es enthält zwei CO-Liganden und damit eine Symmetrieebene. Bei der Addition des Mentholat-Ions an eine der beiden CO-Gruppen nach Gl. (15) entsteht jedoch ein Asymmetriezentrum am Eisenatom<sup>[7,7]</sup>. Auch in diesem Falle läßt sich das Diastereomerienpaar (31a, b) aufgrund von Löslichkeitsunterschieden in die reinen (+)- und (-)-drehenden Diastereomeren (31a) und (31b) trennen<sup>[7,7]</sup>. Die Drehwerte beider Komplexe sind sehr temperaturabhängig<sup>[7,8]</sup>.

Die Eisenverbindungen (31a) und (31b) entsprechen nach dem Nitrosylverschiebungssatz<sup>[7,9]</sup> den Mangankomplexen (27a) und (27b). Ersetzt man in einer Verbindung das Zentralmetall durch das im Periodensystem vor ihm stehende Element, das ein Elektron weniger enthält, zugleich aber auch einen CO-Liganden durch einen NO-Liganden, der ein Elektron mehr mitbringt, so kommt man zum gleichen Verbindungstyp. Die Ähnlichkeit der nach dem Nitrosylverschiebungssatz analogen Verbindungen (27) und (31) geht so weit, daß ihre IR-Spektren bis auf die Unterschiede in den CO- und NO-Schwingungen nahezu deckungsgleich sind<sup>[7,8]</sup>. In einem Punkt aber unterscheiden sie sich: Die Eisenverbindungen sind nämlich nicht nur im festen Zustand, sondern auch in Benzol-Lösung konfigurationsstabil<sup>[7,7]</sup>, während die entsprechenden Manganderivate bei Raumtemperatur mit Halbwertszeiten von 2–3 Stunden racemisieren<sup>[6,8,7,3]</sup>.

Bei der Umesterung der diastereomeren Eisen-Menthylverbindungen (31a) und (31b) in Methanol sollten wie bei den Mangankomplexen (27a) und (27b) optisch aktive enantiomere Eisen-Methylderivate entstehen. Wie Schema (16) zeigt, bildet sich jedoch dabei immer der racemisierte Methylester (32)<sup>[7,8]</sup>. Auch beim Auflösen von (31a) und (31b) in Methanol nimmt die optische Aktivität innerhalb weniger Sekunden auf den Wert des freien Mentholos ab,



wobei sich der racemisierte Komplex (32) abscheidet<sup>[78]</sup>, während Benzol-Lösungen der Komplexe (31a) und (31b) ihre optische Aktivität nicht verlieren<sup>[77]</sup>. Im



Gegensatz zu den Eisenkomplexen (31a) und (31b) vollzieht sich die Umesterung der Mangankomplexe (27a) und (27b) nach Gl. (12) nicht in reinem Methanol, sondern erst nach Zusatz einer Base.

## 6. Nachweis von Asymmetriezentren aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz

Statt mit der optischen Aktivität kann man Asymmetriezentren an Übergangsmetallatomen auch mit der Kernresonanzspektroskopie nachweisen. Dank der großen Kontaktverschiebungen erhält man von paramagnetischen Komplexen des Typs (7) gut aufgelöste <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[80, 81]</sup>. Sind in den Liganden Asymmetriezentren vorhanden, so enthalten die Spektren Signale für alle möglichen Diastereomeren unter Einschluß der verschiedenen Konfigurationen am Metallatom.

An dieser Stelle soll auf den Nachweis von Asymmetriezentren an Übergangsmetallatomen aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz näher eingegangen werden, deren Grundlagen im folgenden zusammengefaßt sind<sup>[82, 83]</sup>. In Verbindungen vom „Äthan-Typ“ ergeben die Protonen einer Methylengruppe im allgemeinen nur ein Kernresonanzsignal. Das ändert sich, wenn die Gruppierung CH<sub>2</sub>X an ein Asymmetriezentrum gebunden ist. In Verbindungen dieser Art sind die Methylenprotonen diastereotop und damit magnetisch nichtäquivalent<sup>[82, 83]</sup>. Die Newman-Projektionen der drei gestaffelten Konformationen veranschaulichen dies (Abb. 4). In I befindet sich das Proton H'

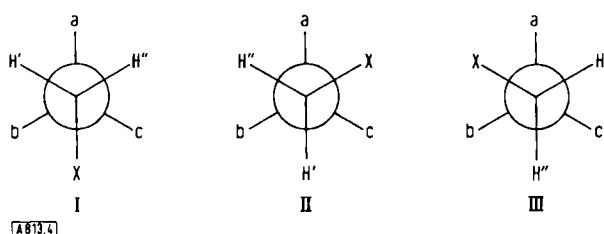
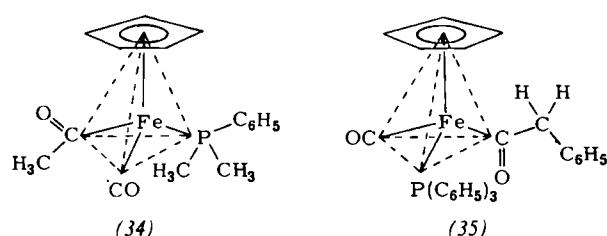


Abb. 4. Newman-Projektionen der gestaffelten Konformationen des Molekültyps abcC-CH<sub>2</sub>X.

zwischen den Substituenten a und b des Asymmetriezentrums, H'' dagegen zwischen den Substituenten a und c. Wie in I sind die beiden Wasserstoffatome H' und H'' auch in den beiden anderen Newman-Projektionen II und III in verschiedener Umgebung. Auch durch rasche Rotation um die zentrale C-C-Bindung wird die magnetische

Nichtäquivalenz nicht aufgehoben. Die Methylenprotonen sollten also im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschiedene Signale ergeben. Daher kann die Gruppierung CH<sub>2</sub>X als Sonde für Asymmetriezentren benutzt werden<sup>[82, 83]</sup>. Wie für die Protonen einer Methylengruppe gilt diese Diskussion auch für diastereotope *gem*-Methylgruppen in Verbindungen der Art Y-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X oder Y-P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X. *gem*-Methylgruppen am Phosphor lassen sich in Übergangsmetallkomplexe mit Phenylidimethylphosphan einführen, das bereits zur Strukturuntersuchung mehrfach substituierter oktaedrischer Komplexe herangezogen worden ist<sup>[84]</sup>.

In einer Reaktion (4) ähnlichen Umsetzung entsteht aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (19) und P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> das Umlagerungsprodukt (34), eine Verbindung mit einem Asymmetriezentrum am Eisenatom und *gem*-Methylgruppen



am Phosphor<sup>[85, 86]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieses Komplexes (Abb. 5) findet man neben den Signalen der Phenylprotonen des Phosphans, den durch den Phosphor aufgespaltenen der Cyclopentadienylprotonen und der Methylenprotonen der Acetylgruppe, vier nahezu äquidistante

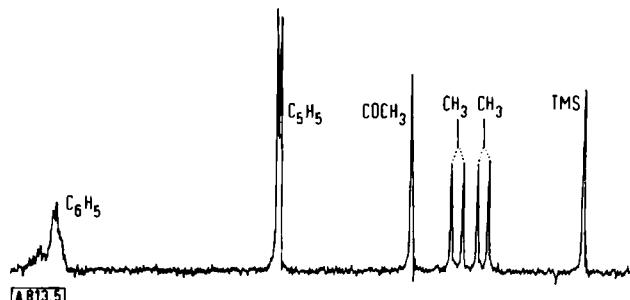
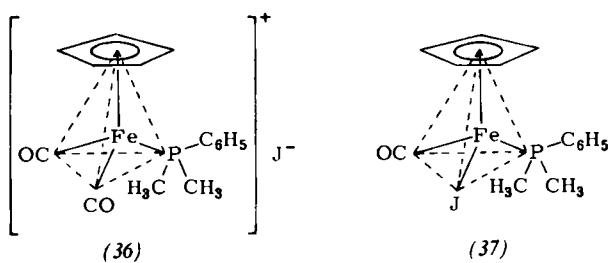


Abb. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)(COCH<sub>3</sub>)P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (34) in CS<sub>2</sub>-Lösung.

Signale, die den beiden magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen zuzuordnen sind. Dabei sind die Signale der beiden verschiedenen Methylgruppen durch Kopplung mit dem Kernspin des Phosphors in Doublets aufgespalten. Die magnetische Nichtäquivalenz der *gem*-Methylgruppen bestätigt das Vorliegen eines Asymmetriezentrums am Eisenatom in (34)<sup>[85, 86]</sup>.

Wie die Methylverbindung (19) läßt sich durch Umsetzung mit Triphenylphosphan auch die entsprechende Benzylverbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> umlagern, die in der Gruppierung CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ebenfalls eine Sonde auf Asymmetriezentren enthält<sup>[85, 86]</sup>. Bei dieser Reaktion entsteht der Komplex (35), in dem die Methylgruppe durch eine CO-Brücke vom Asymmetriezentrum am Eisenatom getrennt ist. Trotzdem beobachtet man auch in diesem Falle für die beiden magnetisch nichtäquivalenten Methylen-

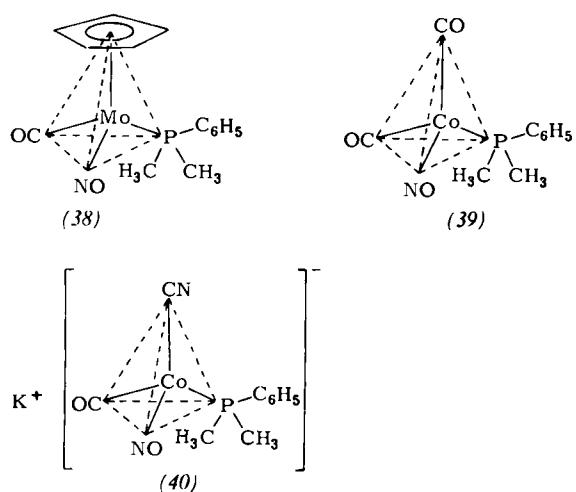
protonen ein gut aufgespaltenes AB-System<sup>[85,86]</sup>.  $C_5H_5Fe(CO)_2J$  (21) reagiert mit  $P(CH_3)_2C_6H_5$ , wie in Gl. (5) für  $P(C_6H_5)_3$  gezeigt, zu einem Salz (36) und einem Neutralprodukt (37)<sup>[85,86]</sup>. Das Kation des Salzes (36) enthält 2 CO-Gruppen und somit eine Symmetrieebene, die magnetische Äquivalenz der *gem*-Methylgruppen am



Phosphor bedingt. Man beobachtet daher im  $^1H$ -NMR-Spektrum nur ein Methyldoppelpeak, das durch Kopplung mit dem Phosphor in ein Dublett aufgespalten ist<sup>[85,86]</sup>. Dieses Beispiel zeigt also, daß die magnetische Nichtäquivalenz der *gem*-Methylgruppen in (34) nur auf dem asymmetrischen Metallatom beruht.

Im Substitutionsprodukt (37) ist das Eisenatom wiederum von vier verschiedenen Liganden umgeben. Die magnetische Nichtäquivalenz der beiden geminalen Methylgruppen am Phosphor beweist das Vorhandensein eines Asymmetriezentrums am Metallatom in (37)<sup>[85,86]</sup>.

In den chiralen Eisenkomplexen (34), (35) und (37) unterscheiden sich die vier verschiedenen Liganden in jeder Verbindung beträchtlich voneinander. Dagegen sind in



dem Komplex  $C_5H_5Mo(CO)(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$  (38), der in einer Reaktion analog Gl. (2) hergestellt werden kann, Carbonyl- und Nitrosyl-Ligand einander sowohl in ihrer

stäbchenförmigen Struktur als auch in der gleichartigen Ladungsverteilung außerordentlich ähnlich. Es stellt sich daher die Frage, ob die Unterschiede zwischen den beiden Liganden ausreichen, um magnetische Nichtäquivalenz in der Sonde  $P(CH_3)_2C_6H_5$  zu induzieren. Wie das  $^1H$ -NMR-Spektrum in Abb. 6 zeigt, ist eine Aufspaltung vorhanden. Sie ist jedoch wesentlich kleiner als bei (34), (35) und (37).

Die Verbindung  $Co(CO)_2(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$  (39)<sup>[86]</sup> enthält zwei CO-Liganden. Die *gem*-Methylgruppen am Phosphor sind daher wie in Komplex (36) magnetisch äquivalent. Im Reaktionsprodukt (40) der Umsetzung von (39) mit KCN analog Gl. (6) dagegen ist das Kobaltatom von vier verschiedenen Liganden umgeben, von denen die CO-, die NO- und die CN-Gruppe einander sehr ähnlich sind<sup>[86]</sup>. Auch an dieser Verbindung ist jedoch magnetische Nichtäquivalenz der *gem*-Methylgruppen am Phosphor zu beobachten. Die Unterschiede zwischen den CO-, NO- und CN-Liganden sind also so groß, daß die *gem*-Methylgruppen in der Sonde  $P(CH_3)_2C_6H_5$  die Umgebung des Kobaltatoms als asymmetrisch ausweisen<sup>[86]</sup>.

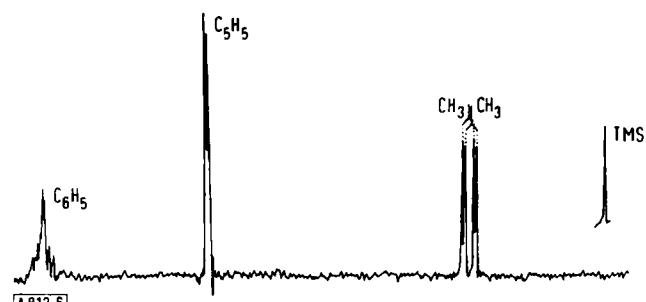
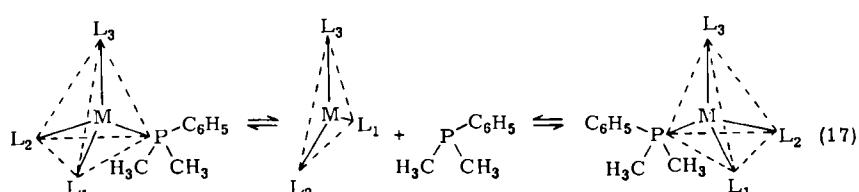


Abb. 6.  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $C_5H_5Mo(CO)(NO)P(CH_3)_2C_6H_5$ , (38) in  $CS_2$ -Lösung.

## 7. Temperaturabhängigkeit der Kernresonanzspektren

Neben dem Nachweis von Asymmetriezentren lassen die Kernresonanzspektren bei Untersuchung der Temperaturabhängigkeit auch Rückschlüsse auf die Stabilität der Konfiguration an den Übergangsmetallatomen zu. So sollte rascher Ligandenaustausch über symmetrische Zwischenstufen, etwa nach dem Racemisierungsmechanismus (13) ähnlichen Gl. (17), zum Verschwinden der magnetischen Nichtäquivalenz und damit zum Zusammenfallen der vier Signale in den Abbildungen 5 und 6 zu einem Paar führen. Das tritt jedoch weder bei Raumtemperatur noch bei höherer Temperatur ein. Die Temperaturabhängigkeit für (34) wurde bis  $100^\circ C$ , für (40) bis  $110^\circ C$  und für (38) bis  $130^\circ C$  untersucht<sup>[86]</sup>. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Komplexe. Bis zu den angegebenen Temperaturen ist jedoch auch die dem



Zusammenfallen der Signale vorausgehende Liniendiverterung noch nicht zu beobachten. Die Komplexe erweisen sich also als erstaunlich konfigurationsstabil<sup>[86]</sup>.

Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren kann aber auch quantitativ ausgewertet werden. Wenn Signale bei Temperaturerhöhung zusammenfallen, lassen sich aus den Spektren die Geschwindigkeitskonstanten der zugrundeliegenden Reaktionen entnehmen<sup>[87]</sup>. Wird die Koaleszenztemperatur wie bei den Komplexen (34), (38) und (40) nicht erreicht, so kann man immerhin obere Grenzen für die Reaktionsgeschwindigkeiten – in diesem Fall der Konfigurationsänderung an den Metallatomen –

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten (in  $s^{-1}$ ) von Ligandenaustausch- und Epimerisierungsreaktionen.

T (°C)	Ligandenaustausch [a]	Epimerisierung [b]
100	70.3 (34)	1.7 (27b)
110	15.6 (40)	4.6 (27b)
130	12.5 (38)	30.2 (27b)

[a] NMR-spektroskopisch bestimmte obere Grenzen [86];

[b] aus dem Arrhenius-Diagramm nach höheren Temperaturen extrapoliert [73, 86].

angeben<sup>[87, 88]</sup>. Tabelle 1 enthält in der linken Hälfte die auf diese Weise ermittelten oberen Grenzen für die Geschwindigkeitskonstanten des Ligandenaustausches<sup>[86]</sup>.

Durch polarimetrische Kinetik wurden, wie erwähnt, die Geschwindigkeitskonstanten für die Epimerisierung der Manganverbindungen (27a) und (27b) im Temperaturbereich 25–40°C bestimmt<sup>[73]</sup>. Extrapoliert man im Arrhenius-Diagramm für (27b) unter der Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie auf Temperaturen von 100–130°C (Abb. 7), so erhält man die in der rechten

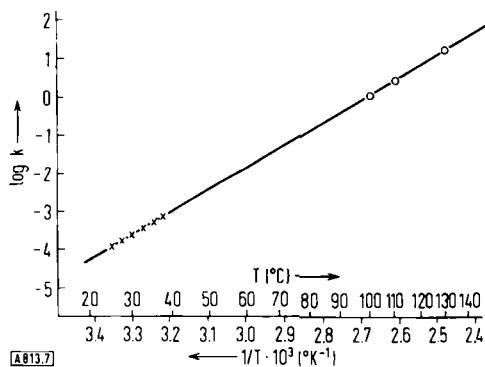


Abb. 7. Extrapolation des Arrhenius-Diagramms von (27b) zu höheren Temperaturen.

Hälfte von Tabelle 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten<sup>[86]</sup>, die sich polarimetrisch nicht mehr messen lassen, da sich Verbindung (27b) bereits ab 40°C thermisch zersetzt<sup>[73]</sup>. Diesen Werten stehen die NMR-spektroskopisch bestimmten oberen Grenzen der Geschwindigkeitskonstanten für den Ligandenaustausch in den Komplexen (34), (38) und (40) entgegen. Mit beiden Methoden wird der gleiche Vorgang gemessen, nämlich die Konfigurationsänderung am asymmetrischen Metallatom. Berücksichtigt man, daß die Werte in der linken Hälfte der Tabelle 1 nur obere Grenzen angeben und die wirklichen Geschwindigkeitskonstanten wesentlich kleiner sind, so

ergibt sich, daß der Komplex (38) und wahrscheinlich auch (40) und (34) konfigurationsstabil sind als das Mangan-derivat (27b)<sup>[86]</sup>. Das bedeutet, daß die Komplexe (34), (38) und (40), wenn sie in optisch aktiver Form vorliegen, langsamer racemisieren würden als der bereits in optisch aktiver Form dargestellte Mangankomplex (27b) – eine Aufgabe für die experimentelle Bestätigung.

Eingegangen am 19. Oktober 1970  
[A 813]

- [1] E. L. Eliel: Stereochemistry of the Carbon Compounds. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- [2] K. Mislow: Einführung in die Stereochemie. Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [3] F. Basolo u. R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions. Wiley, New York 1958, S. 283.
- [4] H. Burgess u. T. M. Lowry, J. Chem. Soc. 1924, 2081.
- [5] J. Boeseken u. J. A. Mijns, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 44, 758 (1925).
- [6] L. H. Sommer: Stereochemistry, Mechanism, and Silicon. McGraw-Hill, New York 1965.
- [7] L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker u. K. W. Michael, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3271 (1964).
- [8] L. H. Sommer u. D. L. Baumann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7076 (1969).
- [9] R. W. Bott, C. Eaborn u. I. D. Varma, Chem. and Ind. 1963, 614.
- [10] A. G. Brook u. G. J. D. Peddle, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1869 (1963).
- [11] A. Jean u. M. Lequan, Tetrahedron Lett. 1970, 1517.
- [12] F. G. Mann, Progr. Stereochem. 2, 196 (1958).
- [13] W. J. Pope u. S. J. Peachy, J. Chem. Soc. 75, 1127 (1899).
- [14] M. J. Gallagher u. I. D. Jenkins, Top. Stereochem. 3, 1 (1968).
- [15] K. Naumann, G. Zon u. K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7012 (1969).
- [16] L. Horner u. M. Ernst, Chem. Ber. 103, 318 (1970).
- [17] J. Meisenheimer u. L. Lichtenstadt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 356 (1911).
- [18] L. Horner u. H. Fuchs, Tetrahedron Lett. 1962, 203.
- [19] F. Basolo u. R. G. Pearson: Mechanisms of Inorganic Reactions. Wiley, New York 1967, S. 300.
- [20] S. Kirschner, Preparative Inorg. Reactions 1, 29 (1964).
- [21] S. K. Dhar, V. Doron u. S. Kirschner, J. Amer. Chem. Soc. 81, 6372 (1959).
- [22] A. Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 121 (1912).
- [23] Y. Saito, N. Nakatsu, M. Shiro u. H. Kuroya, Acta Crystallogr. 8, 729 (1955).
- [24] M. Iwata, N. Nakatsu u. Y. Saito, Acta Crystallogr. B25, 2562 (1969).
- [25] A. Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 3279 (1911).
- [26] A. A. Smith u. R. A. Haines, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6280 (1969).
- [27] W. H. Mills u. R. A. Gotts, J. Chem. Soc. 1926, 3121.
- [28] J. C. I. Liu u. J. C. Bailar, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 73, 5432 (1951).
- [29] H. Irving u. J. B. Gill, Proc. Chem. Soc. (London) 1958, 168.
- [30] L. H. Pignolet, R. P. Taylor u. W. DeW. Horrocks, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 91, 5457 (1969).
- [31] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. G. Bell, London 1953, S. 306.
- [32] K. Moedritzer, Advan. Organometal. Chem. 6, 171 (1968).
- [33] K. Schlögl, Top. Stereochem. 1, 39 (1967).
- [34] D. W. Slocum, S. P. Tucker u. T. R. Engelmann, Tetrahedron Lett. 1970, 621.
- [35] H. Lehner u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 101, 895 (1970).
- [36] H. Falk, K. Schlögl u. W. Steyrer, Monatsh. Chem. 97, 1029 (1966).
- [37] M. A. Bush, T. A. Dullforce u. G. A. Sim, Chem. Commun. 1969, 1491.
- [38] H. Gowal u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 98, 2302 (1967).
- [39] S. Rosca u. C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. 15, 259 (1970).
- [40] G. Jaouen u. R. Dabard, J. Organometal. Chem. 21, P43 (1970).
- [41] H. Falk u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 99, 578 (1968).
- [42] R. W. Johnson u. R. G. Pearson, Chem. Commun. 1970, 986.
- [43] M. Herberhold: Metal π-Complexes 2, Complexes with Monoolefinic Ligands. Elsevier, Amsterdam 1971, im Druck.

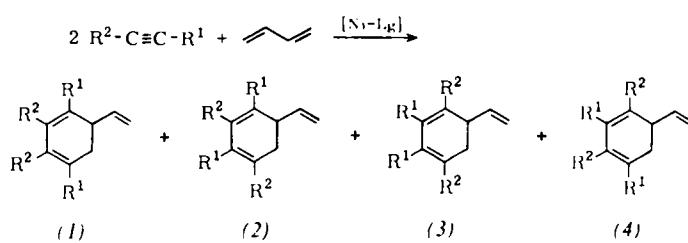
- [44] G. Piairo u. R. Palumbo, *Gazz. Chim. Ital.* 97, 265 (1967).  
 [45] C. Pedone u. A. Sirigu, *Inorg. Chem.* 7, 2614 (1968).  
 [46] A. C. Cope, W. R. Moore, R. D. Bach u. H. J. S. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1242 (1970).  
 [47] F. de Candia, G. Maglio, A. Musco u. G. Piairo, *Inorg. Chim. Acta* 2, 233 (1968).  
 [48] J. W. Faller u. M. E. Thomsen, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6871 (1969).  
 [49] R. S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 385 (1966).  
 [50] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner u. H. O. Stahl, *Z. Naturforsch.* 10b, 598 (1955).  
 [51] H. Brunner, *J. Organometal. Chem.* 16, 119 (1969).  
 [52] H. Behrens u. H. Schindler, *Z. Naturforsch.* 23b, 1110 (1968).  
 [53] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, *J. Organometal. Chem.* 13, 505 (1968).  
 [54] T. S. Piper, F. A. Cotton u. G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* I, 165 (1955).  
 [55] R. B. King u. M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* 3, 791 (1964).  
 [56] H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 368, 120 (1969).  
 [57] H. Brunner u. H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.* 19, 135 (1969).  
 [58] R. B. King u. A. Efraty, *Inorg. Chem.* 8, 2374 (1969).  
 [59] T. A. James u. J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* 1970, 850.  
 [60] J. P. Bibler u. A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* 5, 889 (1966).  
 [61] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett u. D. Reichard, *Inorg. Chem.* 5, 1177 (1966).  
 [62] L. Malatesta u. A. Araneo, *J. Chem. Soc.* 1957, 3803.  
 [63] W. Hieber u. J. Ellermann, *Chem. Ber.* 96, 1643 (1963).  
 [64] H. Brunner, *Z. Naturforsch.* 24b, 275 (1969).  
 [65] R. B. King, M. B. Bisnette u. A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.* 4, 256 (1965).  
 [66] E. P. Ross u. G. R. Dobson, *Inorg. Chem.* 6, 1256 (1967).  
 [67] F. Basolo, persönliche Mitteilung.  
 [68] H. Brunner, *Angew. Chem.* 81, 395 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 382 (1969).  
 [69] Th. Kruck u. M. Noack, *Chem. Ber.* 97, 1693 (1964).  
 [70] R. B. King, M. Bisnette u. A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.* 5, 341 (1966).  
 [71] H. Brunner u. H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.* 24, C7 (1970).  
 [72] H. Brunner u. H.-D. Schindler, unveröffentlicht.  
 [73] H. Brunner u. H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, im Druck.  
 [74] R. J. Angelici u. M. Loewen, *Inorg. Chem.* 6, 682 (1967).  
 [75] R. J. Angelici, *Organometal. Chem. Rev.* 3, 173 (1968).  
 [76] M. Meier, F. Basolo u. R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* 8, 795 (1969).  
 [77] H. Brunner u. E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.* 21, P53 (1970).  
 [78] H. Brunner u. E. Schmidt, unveröffentlicht.  
 [79] F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 249, 308 (1942).  
 [80] R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 821 (1963).  
 [81] G. W. Everett, Jr. u. C. R. Powers, *Inorg. Chem.* 9, 521 (1970); und zit. Lit.  
 [82] K. Mislow u. M. Raban, *Top. Stereochem.* 1, 1 (1967).  
 [83] M. van Gorkom u. G. E. Hall, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 22, 14 (1968).  
 [84] J. D. Ruddick u. B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2964; und frühere Arbeiten.  
 [85] H. Brunner u. E. Schmidt, *Angew. Chem.* 81, 571 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 616 (1969).  
 [86] H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt u. M. Vogel, *J. Organometal. Chem.* 24, 515 (1970).  
 [87] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill, New York 1959, S. 218.  
 [88] H. Strehlow: *Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur*. Steinkopf, Darmstadt 1968, S. 102.

## ZUSCHRIFTEN

### Darstellung von substituierten 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dienen und Tricyclo[2.2.2.0<sup>2,6</sup>]oct-7-enen

Von Paul Heimbach, Klaus-Jürgen Ploner und Frank Thömel<sup>[1]</sup>

In der letzten Mitteilung zur katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Alkinen<sup>[1]</sup> haben wir u.a. auf die Entstehung des 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dienes (*1a*) aus Phenylacetylen und Butadien (Molverhältnis 1:5 zu Beginn der Reaktion) hingewiesen, das sich bei -10°C am Nickel<sup>0</sup>-Triphenylphosphoran-Katalysator in 25-proz. Ausbeute bildet<sup>[2]</sup>.



[\*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach, Dr. K. J. Ploner [\*] und Dr. F. Thömel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[\*\*] jetzige Anschrift:  
Givaudan-Esroko AG  
CH-8600 Dübendorf (Schweiz)

Wie wir jetzt fanden<sup>[3]</sup>, reagiert Butadien mit alkyl- oder arylsubstituierten Acetylenkarbonsäureestern unter den obigen Reaktionsbedingungen zu substituierten 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dienen (*1*)-(*4*).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkte	Ges.-Ausb. (%) [2]
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	( <i>1a</i> )	25
b	COOCH <sub>3</sub>	( <i>1b</i> ), ( <i>2b</i> )	87 [a]
c	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	( <i>1c</i> ), ( <i>2c</i> )	≈ 80 [a]
d	COOCH <sub>3</sub>	( <i>1d</i> )-( <i>4d</i> )	76 [a]
e	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	( <i>1e</i> )	
f	CH <sub>3</sub>	( <i>1f</i> )	

[a] Die Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Butadien bei 15- bis 20-proz. Umsatz betragen 80-95%.

Die Isomeren entstehen in folgendem Verhältnis:

$$\begin{aligned}
 (1b):(2b) &= 1.2:1.0 \\
 (1c):(2c) &= \approx 1 : 1 \\
 (1d):(2d):(3d):(4d) &= 1.7:1.4:1.0:6.7
 \end{aligned}$$

Bei 180°C lagern sich die 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-diene (*b*)-(*d*) quantitativ in die Tricyclo[2.2.2.0<sup>2,6</sup>]oct-7-ene um. Diese Umlagerung ist für das unsubstituierte 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dien<sup>[4,5]</sup> sowie ein in der Vinylgruppe disub-