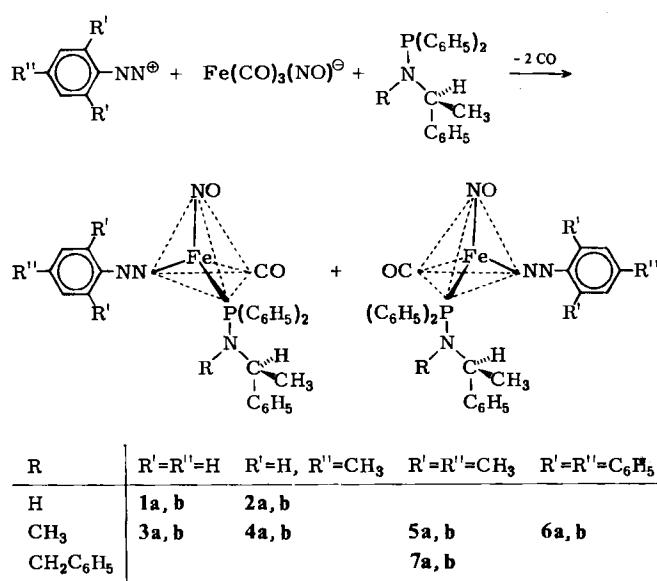


## Optisch aktive Eisen-Komplexe tetraedrischer Struktur\*\*

Von *Henri Brunner\** und *Wolfgang Miehling*

Die meisten der bekannten optisch aktiven Organometallverbindungen der Übergangselemente gehören dem Strukturtyp (Aren)ML<sup>1</sup>L<sup>2</sup>L<sup>3</sup> an<sup>[1]</sup>. Diese Komplexe werden als pseudotetraedrisch bezeichnet, weil das Zentralmetall an vier Liganden gebunden ist, und somit nur die Isomeriemöglichkeiten des Tetraeders – Bild und Spiegelbild – gegeben sind. Die Geometrie dieser Verbindungen ist jedoch oktaedrisch, wobei der 6π-Arenligand, häufig Benzol oder Cyclopentadienyl, drei *cis*-Positionen am Oktaeder besetzt. Dies bestätigen insbesondere die Winkel zwischen den Liganden L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> und L<sup>3</sup> am Metallatom, die stets nahezu 90° betragen<sup>[2]</sup>. Optisch aktive Organometallverbindungen von Elementen der Übergangsreihen mit wirklich tetraedrischer Struktur sind bisher nicht bekannt.

Ein Syntheseweg könnte von  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  ausgehen, einem Glied der Pseudo-Ni(CO)<sub>4</sub>-Serie im Sinne des Nitrosylverschiebungssatzes<sup>[3]</sup>. Ersetzt man in  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  eine CO-Gruppe durch einen anderen Zweielektronenliganden, z. B. ein Phosphan, und eine NO-Gruppe durch einen anderen Dreielektronenliganden, z. B. eine Aryldiazeynyl-Gruppe, so wird das Fe-Atom in den Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NNR})\text{PR}_3$  zu einem Chiralitätszentrum. Bei Verwendung eines reinen Phosphan-Enantiomers, z. B. eines der Aminophosphane (S)- $\text{PPh}_2[\text{N}(\text{R})\text{CHMePh}]^{[5]}$  von Schema 1, entsteht jeder Komplex in Form von zwei Diastereomeren **a** und **b**, die sich nur in der Konfiguration am Fe-Atom unterscheiden.



Schema 1

[\*] Prof. Dr. H. Brunner, W. Miehling

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] 82. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. - 81. Mitteilung: 1. Bernal, W. H. Ries, H. Brunner, D. K. Rastogi, *Inorg. Chem.*, im Druck.

Das Anion  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^-$  reagiert bei  $-78^\circ\text{C}$  in Aceton mit Diazonium-Ionen  $\text{ArlyNN}^+$  unter Bildung der bei Raumtemperatur instabilen Komplexe  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NNArly})^{[6]}$ . Gibt man jedoch noch bei  $-78^\circ\text{C}$  ein Äquivalent Aminophosphan zu, so entstehen unter weiterem CO-Austausch die Komplexe **1–7** (Schema 1), die sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur in 40–65% Ausbeute isolieren lassen: **1** und **2** als zersetzbare rote Öle, **3–7** als stabile rotbraune Pulver.

Die IR-Spektren der Komplexe **1–7** in Pentan-Lösung zeigen je eine scharfe Bande großer Intensität für  $\nu_{\text{CO}}$  (1975–1980),  $\nu_{\text{NO}}$  (1730–1735) und  $\nu_{\text{NN}}$  (1662–1682  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Diastereomere **a** und **b** der Komplexe **3**, **4** und **6** unterscheiden sich nicht in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Dies überrascht nicht für die am Diazoaryl unsubstituierten oder *p*-substituierten Verbindungen **3** und **4**, wohl aber für den auch in *o*-Stellung phenylsubstituierten Komplex **6**. Nur die in *o*-Stellung methylsubstituierten Verbindungen **5** und **7** weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen bei den *o*-CH<sub>3</sub>-Signalen [ $\delta$  = 2.22 (**7a**) und 2.28 (**7b**), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>], den C\*CH<sub>3</sub>- und NCH<sub>3</sub>-Signalen auf, anhand derer man das Diastereomerieverhältnis **a** : **b** ermitteln kann.

Durch fraktionierende Kristallisation können für keinen der Komplexe **3–7** die Diastereomere angereichert werden. Hingegen lassen sich die Diastereomerenpaare von **4**, **5** sowie **7** durch präparative Flüssigkeitsschichtchromatographie an Merck-Lobar-Säulen B trennen. Dazu wurden je 200–300 mg in Petrolether/Benzol 5 : 1 an einem Zweisäulensystem<sup>[5]</sup> chromatographiert. In allen drei Fällen werden die (+)<sub>436</sub>-Diastereomere **a** schneller eluiert.

Bei Komplex **7** ist nach Durchlauf durch drei Säulen eine deutliche Aufspaltung in zwei Zonen (**7a** und **7b**) erreicht. Dagegen bilden bei den Komplexen **4** und **5** die Diastereomere auch nach Durchlauf durch vier Säulen noch eine breite Zone, in der **a** vorn und **b** hinten angereichert ist. Wie die CD-Spektren zeigen, kann man jedoch durch Herausschneiden des Mittelteils der Zone die Anfangs- und Endfraktionen in hohen optischen Reinheiten erhalten.

Die Diastereomere von **7** sind am leichtesten trennbar und am besten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch unterscheidbar. Zur Untersuchung der Konfigurationsstabilität am Fe-Atom wurde deshalb **7a** gewählt. In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung im zugeschmolzenen <sup>1</sup>H-NMR-Röhrchen mit oder ohne Zusatz von freiem *N*-Benzylaminophosphan (S)- $\text{PPh}_2[\text{N}(\text{Bz})\text{CHMePh}]$  tritt bis  $50^\circ\text{C}$  keine Epimerisierung ein; bei etwa  $55^\circ\text{C}$  erfolgt im Verlauf von Stunden die Epimerisierung **7a**  $\rightleftharpoons$  **7b**. Der kinetischen Auswertung steht allerdings die Tatsache entgegen, daß die Konfigurationsänderung am Fe-Atom mit Nebenreaktionen einhergeht, z. B. mit der Bildung von  $\text{Fe}(\text{NO})_2[\text{PPh}_2[\text{N}(\text{Bz})\text{CHMePh}]_2]$ .

Eingegangen am 15. Oktober 1982 [Z 176]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 84–91

[1] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 151.

[2] G. M. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 783.

[3] F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 249 (1942) 308.

[5] H. Brunner, J. Doppelberger, *Chem. Ber.* 111 (1978) 673.

[6] W. E. Carroll, F. J. Lalor, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) C37; W. E. Carroll, F. A. Deeney, F. J. Lalor, *ibid.* 198 (1980) 189.