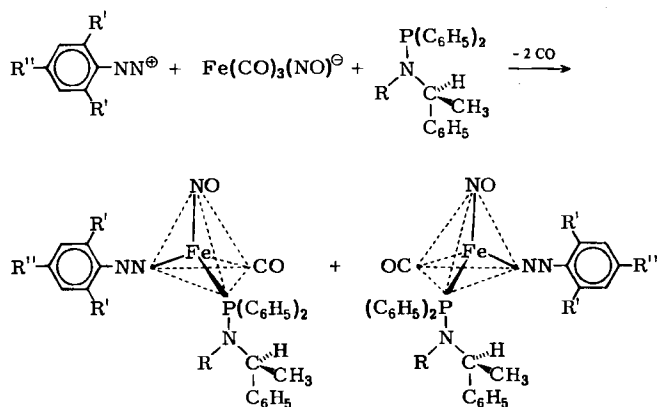


Optisch aktive Eisen-Komplexe tetraedrischer Struktur**

Von Henri Brunner* und Wolfgang Miehl

Die meisten der bekannten optisch aktiven Organometallverbindungen der Übergangselemente gehören dem Strukturtyp $(\text{Aren})\text{ML}^1\text{L}^2\text{L}^3\text{an}^{[1]}$. 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^1 , L^2 und L^3 am Metallatom, die stets nahezu 90° betragen^[2]. 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- $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Serie im Sinne des Nitrosylverschiebungssatzes^[3]. 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 Aryldiazanyl-Gruppe, so wird das Fe-Atom in den Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NRR})\text{PR}_3$ zu einem Chiralitätszentrum. Bei Verwendung eines reinen Phosphan-Enantiomers, z. B. eines der Aminophosphate $(S)\text{-PPh}_2[\text{N}(\text{R})\text{CHMePh}]^{[5]}$ von Schema 1, entsteht jeder Komplex in Form von zwei Diastereomeren **a** und **b**, die sich nur in der Konfiguration am Fe-Atom unterscheiden.



R	R' = R'' = H	R' = H, R'' = CH ₃	R' = R'' = CH ₃	R' = R'' = C ₆ H ₅
H	1a, b	2a, b		
CH ₃	3a, b	4a, b	5a, b	6a, b
CH ₂ C ₆ H ₅			7a, b	

Schema 1

[*] Prof. Dr. H. Brunner, W. Miehl
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: I. 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°C in Aceton mit Diazonium-Ionen ArylNN^+ unter Bildung der bei Raumtemperatur instabilen Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{NNAryl})^{[6]}$. Gibt man jedoch noch bei -78°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 zersetzliche 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 ν_{CO} (1975–1980), ν_{NO} (1730–1735) und ν_{NN} (1662–1682 cm^{-1}). Die Diastereomere **a** und **b** der Komplexe 3, 4 und 6 unterscheiden sich nicht in ihren ^1H -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*-CH₃-Signalen [$\delta = 2.22$ (7a) und 2.28 (7b), C_6D_6], den C*CH₃- und NCH₃-Signalen auf, anhand derer man das Diastereomerenverhältnis **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 Flüssigkeitschromatographie an Merck-Lobar-Säulen B trennen. Dazu wurden je 200–300 mg in Petrolether/Benzol 5 : 1 an einem Zweisäulensystem^[5] chromatographiert. In allen drei Fällen werden die (+)₄₃₆-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 ^1H -NMR-spektroskopisch unterscheidbar. Zur Untersuchung der Konfigurationsstabilität am Fe-Atom wurde deshalb 7a gewählt. In C_6D_6 -Lösung im zugeschmolzenen ^1H -NMR-Röhrchen mit oder ohne Zusatz von freiem *N*-Benzylaminophosphan $(S)\text{-PPh}_2[\text{N}(\text{Bz})\text{CHMePh}]$ tritt bis 50°C keine Epimerisierung ein; bei etwa 55°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. Carrol, F. J. Lalor, *J. Organomet. Chem.* 54 (1973) C37; W. E. Carrol, F. A. Deeney, F. J. Lalor, *ibid.* 198 (1980) 189.