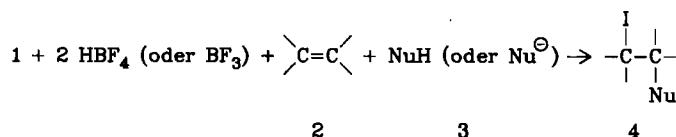
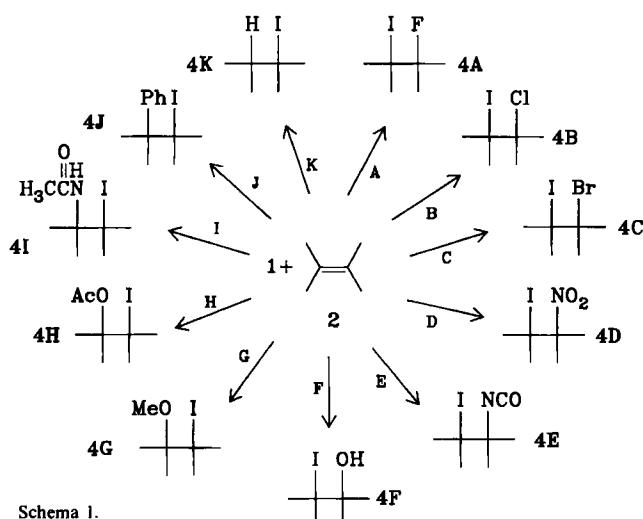


oder Trifluorboran (in stöchiometrischen Anteilen zur Bindung des Pyridins) zu den 1,2-iodfunktionalisierten Verbindungen **4**. Der schwach nucleophile Charakter des Anions BF_4^- ermöglicht die Addition einer breiten Vielfalt geladener und nicht geladener Nucleophile **3** an die Olefine **2**. Nur in Abwesenheit von **3** kommt es zur 1,2-Iodfluorierung.



Die Vielseitigkeit von Bis(pyridin)iod(I)-tetrafluoroborat **1** zur Iodfunktionalisierung von Olefinen geht aus Schema 1 hervor. Als Olefine wurden Ethylen **2a**, Cyclohexen **2b**^[5]



Schema 1.

Tabelle 1. 1,2-Iodfunktionalisierung von Olefinen **2** mit $\text{I}(\text{py})_2\text{BF}_4$ **1** und Nucleophilen **3**. Olefine: Ethylen **2a**, Cyclohexen **2b**, Styrol **2c**.

Olefin 2	Nucleophil 3	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Solvans für 2	Säure (in Et_2O)	Produkt	Ausb. [%] [a]
2b	3A F^\ominus [b]	-30	3	CH_2Cl_2	HBF_4	4Ab	67
2b	3B Cl^\ominus [c]	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	-	4Bb	70
2b	3C Br^\ominus [c]	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	-	4Cb	64
2b	3D NO_2^\ominus [c]	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	-	4Db	42
2b	3E OCN^\ominus [c]	20	3	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	-	4Eb	51
2b	3F H_2O	20	0.5	Dioxan/ H_2O (10 : 1)	-	4Fb	76
2c	3F H_2O	20	0.5	Tetrahydrofuran/ H_2O	HBF_4	4Fc	48
2c	3G CH_3OH	0	0.5	CH_3OH	HBF_4	4Gc	80
2a	3H CH_3COOH	0	2	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	HBF_4	4Ha	58
2b	3I CH_3CN	-30	2	CH_3CN	HBF_4	4Ib	49
2b	3J Benzol	20	2	Benzol	HBF_4	4Jb	41
2b	3K Et_3SiH	20	1	CH_2Cl_2 [d]	HBF_4	4Kb	50

[a] Bezogen auf **1**, nicht optimiert. [b] Aus BF_3 . [c] Als Na- oder Li-Salz im Molverhältnis 1 : 3 = 1 : 5. [d] **1** in CH_2Cl_2 wird mit HBF_4 in Et_2O und anschließend mit **2b** und Et_3SiH versetzt.

und Styrol **2c**^[6] verwendet; Tabelle 1 zeigt Beispiele. Die Produkte **4** wurden durch Elementaranalyse, ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektren charakterisiert.

Zu den Vorteilen der Methode zählt, daß eine Fülle iodfunktionalisierter Verbindungen mit einem einzigen Reagens **1** erhältlich ist, das leicht aus handelsüblichen Chemikalien hergestellt werden kann. Auf diesem Weg ist z. B. die formale Addition von HI, PhI und FI an Olefine möglich. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen sind nicht optimiert.

Eingegangen am 12. November 1984,
in veränderter Fassung am 30. Januar 1985 [Z 1066]

- [1] Ausgewählte Beispiele: H. O. House: *Modern Synthetic Reactions*, W. A. Benjamin, Menlo Park, CA, 1972; A. Hassner, M. E. Lorber, C. Heathcock, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 540; E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5675; G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* 83 (1971) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 98; K. Dehnicke, *ibid.* 91 (1979) 527 bzw. 18 (1979) 507.
- [2] U. E. Diner, J. W. Lown, *Chem. Commun.* 1970, 333; *Can. J. Chem.* 49 (1971) 403.
- [3] J. Barluenga, P. J. Campos, J. M. González, G. Asensio, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 2623.
- [4] $\text{Fp} = 149-151^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Dichlormethan). IR (Nujol): $\nu = 690, 760, 1610 \text{ cm}^{-1}$ (Pyridin); 1040 cm^{-1} (BF_4^-). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 80 MHz): $\delta = 7.63$ (m, 2 H), 8.33 (br. t, 1 H), 8.87 (br. d, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 20 MHz): $\delta = 127.76, 141.97, 149.27$.
- [5] Es entsteht nur ein Stereoisomer, dem wir vorläufig die *trans*-Konfiguration zuordnen.
- [6] Es entsteht nur das Regiosommer $\text{PhCHNu}-\text{CH}_2\text{l}$.

Aktivierungsenergie der Racemisierung optisch aktiver Tricarbonyl(tropon)eisen-Komplexe**

Von Akio Tajiri*, Noboru Morita, Toyonobu Asao und Masahiro Hatano

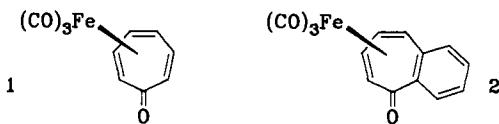
Die Möglichkeit der Existenz zweier Enantiomere von Tricarbonyl(tropon)eisen **1**^[1], die schon von Weiss und Hübel gesehen worden war^[2], hatte Goldschmidt et al.^[3] angeregt, ein Enantiomer durch selektive Zerstörung des anderen mit circular polarisiertem Licht anzureichern. Aufgrund des Interesses an thermischen Umlagerungen von Polyen-Übergangsmetallkomplexen wurde von Eisenstadt et al.^[5] sowie von Hunt et al.^[1c] die Aktivierungsenergie der 1,3-Eisen-Verschiebung^[4], die bei **1** zur Racemisierung führen würde, durch $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmt.

Wir berichten hier über die Racematspaltung von **1** und 2,3-Benzotropon(tricarbonyl)eisen **2**^[6] durch Hochlei-

stungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie über die Bestimmung der kinetischen Parameter der Racemisierung

[*] Dr. A. Tajiri, Prof. M. Hatano
Chemical Research Institute of Non-aqueous Solutions,
Tohoku University
Sendai 980 (Japan)
Dr. N. Morita, Prof. T. Asao
Department of Chemistry, College of General Education,
Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur sowie von der Nissan Science Foundation (M. H.) unterstützt.



durch Circulardichroismus(CD)-Messungen an den optisch aktiven Verbindungen **1** und **2** in Lösung.

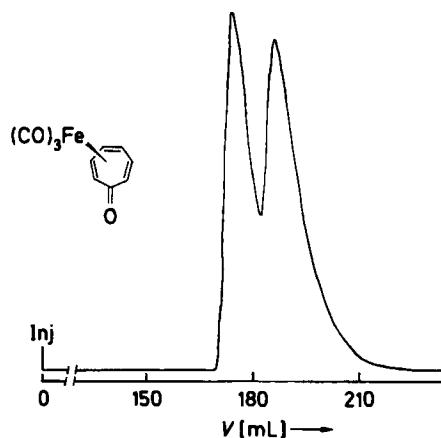


Abb. 1. Racematspaltung von (\pm)-1 bei Raumtemperatur. Eluens: Hexan/2-Propanol (97:3); Durchflußgeschwindigkeit: 3 mL/min; Säulenfüllung: CHIRALPAK OT(+); Innendurchmesser der Säule: 1.67 cm. V = Elutionsvolumen.

Racemisches 1 wurde durch HPLC an einer mit DAI-CEL-CHIRALPAK-OT(+) gefüllten Säule mit dem Solvensgemisch Hexan/2-Propanol (97:3) als Eluens in die Enantiomere gespalten (Abb. 1). Absorptions- und CD-Spektrum der ersten, linksdrehenden Fraktion zeigt Abbildung 2^[7]. ΔE beträgt 20–30 und damit nur ein Zehntel des Wertes von Biarylen^[8] und Helicenen^[9]. Die CD-Messung in polaren Lösungsmitteln deutet darauf hin, daß die Schulter im Absorptionsspektrum bei niedrigen Wellen-

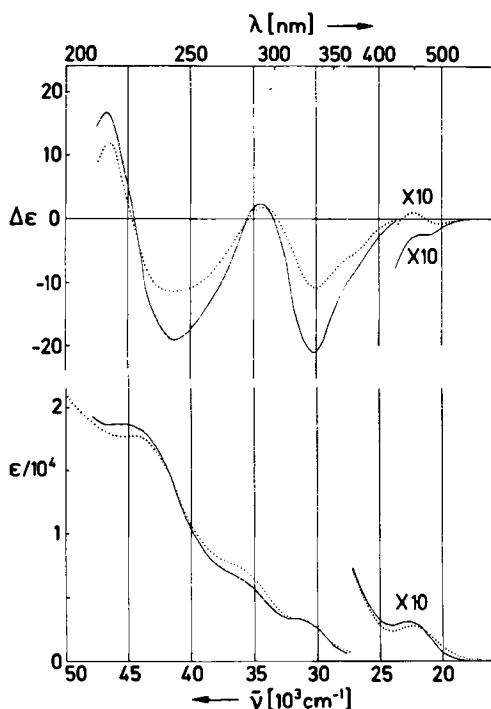


Abb. 2. Absorptions- (unten) und CD-Spektrum (oben) von $(-)$ -**1** in Isooctan (—) und Acetonitril (····) bei Raumtemperatur.

zahlen, die nur bei Komplexen auftritt, von zwei Elektronenübergängen herröhrt, von denen einer ein Charge-Transfer(CT)-Übergang sein könnte⁽¹⁰⁾. Eine starke, negative CD-Bande bei $30\,500\text{ cm}^{-1}$ dürfte aufgrund von Bandenlage und -intensität von einem $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang des verdrillten Troponliganden herröhren. Absorptions- und CD-Spektrum der ersten, ebenfalls linksdrehenden Fraktion von **2** zeigt Abbildung 3. Die Spektren von **(-)-1** und **(-)-2** sind im Profil ähnlich. Die zweite Fraktion bei den Racematspaltungen von **1** und **2** ist jeweils rechtsdrehend; die CD-Spektren sind ein Spiegelbild zu denen der jeweiligen ersten Fraktion.

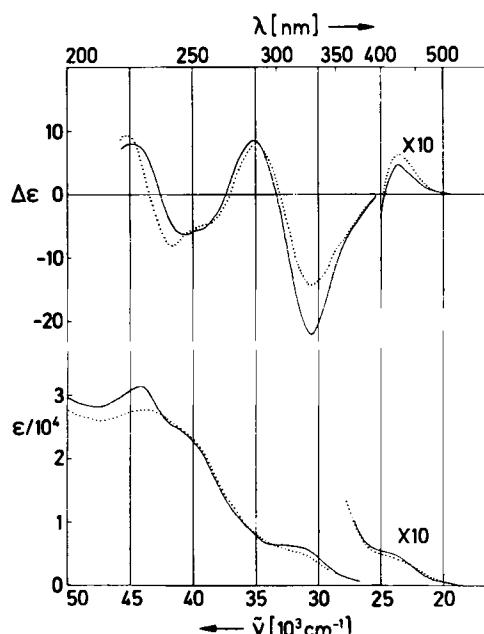


Abb. 3. Absorptions- (unten) und CD-Spektren (oben) von (-)-2 in Hexan (—) und Acetonitril (· · · · ·) bei Raumtemperatur.

Die reinen Fraktionen racemisieren im Dunkeln bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche. An der Lösung von $(-)$ -1 in Isooctan wurde die Racemisierung zwischen 25 und 65°C CD-spektroskopisch an der Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 30500 \text{ cm}^{-1}$ verfolgt. Die Racemisierung ist eine Reaktion erster Ordnung, die Auftragung von $\lg K$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade. Die Aktivierungsenergie wurde für diesen Prozeß zu $25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (108 kJ mol^{-1}) bestimmt; dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem unteren Grenzwert von 25 kcal mol^{-1} , der von Karel et al. geschätzt wurde^[4]. Die experimentellen kinetischen Parameter betrugen bei 65°C : $\Delta G^+ = 25.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (107 kJ mol^{-1}), $\Delta H^+ = 25.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (105 kJ mol^{-1}), $\Delta S^+ = -1.2 \text{ cal mol}^{-1}$ (-5.0 J mol^{-1}), $k = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Eine Betrachtung analog der für den Austauschprozeß in Tricarbonylcycloheptatrieneisen macht für die Racemisierung von 1 eine 1,3-Eisen-Verschiebung über eine η^2 -Zwischenstufe wahrscheinlich. Die Aktivierungsenergie der Racemisierung von 1 ist wesentlich höher und die Geschwindigkeitskonstante viel kleiner als bei der Isomerisierung von Tricarbonylcycloheptatrieneisen und dessen Derivaten; dies wird auf die starke Wechselwirkung des $2e_a$ -MOs von $(CO)_3Fe$ mit dem HOMO von Tropon zurückgeführt.

Isooctanlösungen von **2**, das nur über einen intermolekularen Austauschprozeß racemisieren kann, ändern ihr

CD-Spektrum unter den Bedingungen der Racemisierung von **1** nicht^[11].

Eingegangen am 23. November 1984,
in veränderter Fassung am 21. Januar 1985 [Z 1088]

- [1] a) W. Hübels, E. Weiss, *Chem. Ind. (London)* 1959, 703; b) R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 807; c) D. F. Hunt, G. C. Farrant, G. T. Rhodeheaver, *J. Organomet. Chem.* 38 (1972) 349; d) A. Eisenstadt, *ibid.* 97 (1975) 443.
- [2] E. Weiss, W. Hübels, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1179.
- [3] S. Litman, A. Gedanken, Z. Goldschmidt, Y. Bakal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 983.
- [4] K. J. Karel, T. A. Albright, M. Brookhart, *Organometallics* 1 (1982) 419.
- [5] A. Eisenstadt, J. Guss, R. Mason, *J. Organomet. Chem.* 80 (1973) 245.
- [6] **2** wurde in 49% Ausbeute durch Reaktion von 2,3-Benzotropon mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ in Ether unter Rückfluß erhalten. $\text{Fp} = 135\text{--}136^\circ\text{C}$. IR (KBr): $\nu = 2050, 2040, 1990, 1635, 1630 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.43$ (m, 1H), 3.47 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.20 (m, 1H), 7.0–7.3 (m, 3H), 7.71 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 54.8, 61.4, 91.3, 92.3, 126.8, 129.1$ (3C), 132.4, 141.3, 197.0, 208.9.
- [7] Die optische Reinheit von $(-)\text{-1}$ und $(-)\text{-2}$ ($>98\%$) wurde durch HPLC bestimmt. Absorptions- und CD-Spektren wurden mit einem JASCO-UVIDEC-510- bzw. mit einem JASCO-J500C-Gerät gemessen. Die Konzentration von $(-)\text{-1}$ und $(-)\text{-2}$ betrug $4 \cdot 10^{-4}\text{--}5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Für die Messungen bei Wellenzahlen über 30000 cm^{-1} wurde eine Quarzelle mit 1 mm Durchmesser benutzt.
- [8] R. Grinter, S. F. Mason, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 274.
- [9] S. F. Mason: *Molecular optical activity & the chiral discriminations*, Cambridge University Press, Cambridge (England) 1982, Kap. 5.
- [10] Für die Mitteilung der Ergebnisse ausführlicher Extended-Hückel-MO-Rechnungen danken wir Prof. T. A. Albright, Houston, TX, USA.
- [11] Die Absorptionsspektren von $(-)\text{-1}$ und $(-)\text{-2}$ verändern sich bei langerem Erwärmen (1 h) von deren Lösungen auf über 50°C ; unter diesen Bedingungen scheint Zersetzung einzutreten.

der Kationen (Elementaranalysen) $\text{M}^{n+} \cdot \text{2}_2$ ($\text{M}^{n+} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{3+}$), $\text{M}^{n+} \cdot \text{2}_3$ ($\text{M}^{n+} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) und $\text{M}^{n+} \cdot \text{2}_4$ ($\text{M}^{n+} = \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) isoliert^[4,5]. Für $[\text{Co} \cdot \text{2}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NO}_3)_3]$ bestätigte die Röntgen-Strukturanalyse, daß **2** als dreizähniger Ligand auftritt^[4]. Einkristalle der höher koordinierten Verbindungen konnten nur für $\text{La} \cdot \text{2}_4^{3+}$ gewonnen werden. In Acetonitril entstehen blättchenförmige Prismen von **4**, die anders als das mikrokristalline, farblose Material blaßgelb sind. Vermutlich zersetzen sie sich während des über Wochen verlaufenden Kristallisationsexperiments geringfügig (**2** ist gegen O_2 und CO_2 empfindlich^[1]), was auch für die teilweise größeren Standardabweichungen der aus der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1, 2)^[6] gewonnenen Daten (vor allem im Bereich der C–C-Bindungslängen) verantwortlich sein dürfte.

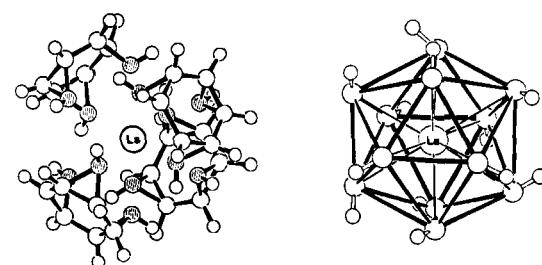


Abb. 1. Links: Struktur von **4** im Kristall (N: schraffiert); rechts: LaN_{12} -Koordinationspolyeder.

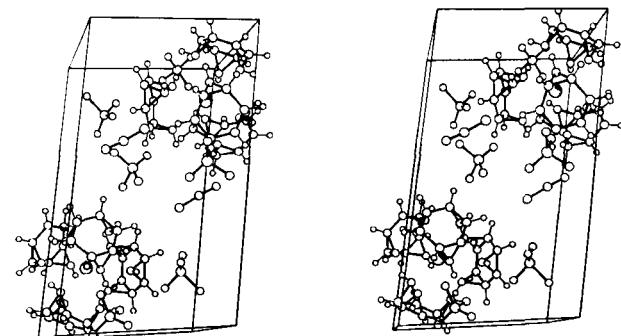


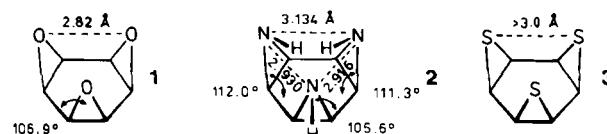
Abb. 2. Stereobild der Packung in der Elementarzelle von **4**.

cis-Triaza-tris- σ -homobenzol als dreizähniger Ligand; $[\text{La}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{ClO}_4)_3]$, ein ikosaedrisch koordinierter LaN_{12} -Komplex**

Von Reinhard Schwesinger, Klaus Piontek, Walter Littke und Horst Prinzbach*

Die Bereitschaft der cis-Trihetero-tris- σ -homobenzole **1**–**3**, Metall-Ionen zu komplexieren, wurde ursprünglich unter analytischen oder präparativen Gesichtspunkten untersucht^[1]. Die in Lösung meist schwachen Wechselwirkungen setzten derartigen Anwendungen aber enge Grenzen. Bedeutung gewannen die Komplexe indes dadurch, daß mit den potentiell dreizähnigen Liganden aufgrund ihrer speziellen geometrischen und elektronischen Eigenschaften^[2,3] ungewöhnliche Koordinationsverhältnisse realisierbar sein sollten. In der Tat fungiert **1** z. B. in $[\text{Ca} \cdot \text{1}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ ^[3], $[\text{Sr} \cdot \text{1}_4 \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ und $[\text{Ba} \cdot \text{1}_4 \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ ^[4] als dreizähniger Ligand, wodurch die für diese Zentralionen ungewöhnlich hohen Koordinationszahlen 10 bzw. 12 realisiert werden (CaO_{10} : „tetracapped“ trigonales Prisma; SrO_{12} , BaO_{12} : Ikosaeder).

Wie mit **1** wurden auch mit **2** zahlreiche, in der Regel mikrokristalline Verbindungen mit der Zusammensetzung



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. R. Schwesinger, Dr. K. Piontek, Dr. W. Littke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

Das zentrale La^{3+} -Ion ist von vier dreizähnigen Liganden **2** komplexiert, die Iminowasserstoffatome sind nach außen orientiert, CH_3CN und Gegenionen sind an der Koordination nicht beteiligt. Die Koordinationssphäre entspricht einem wenig verzerrten Ikosaeder^[6]. In **4** ist der mittlere N–N-Abstand kleiner als im freien, H-verbrückten **2**; die Interplanarwinkel in **4** sind von der Größenordnung des kleinsten in **2**; die C_6 -Ringe in **4** sind praktisch planar – im Einklang mit dem Wegfall der H-Brücken und als übliche^[4] Konsequenz der Komplexierung. Der durchschnittliche H–N–La-Winkel beträgt 117° , was den Iminowasserstoffatomen eine Annäherung auf ca. 2.7 \AA zum nächsten N-Atom eines Nachbarmoleküls ermöglicht. Wohl wegen der Wechselwirkungen der Iminoprotionen mit den Perchlorat-Ionen und den CH_3CN -Molekülen liegt eine dichteste Packung vor.

Die hier realisierte MN_{12} -Koordination ist außergewöhnlich^[7]; im Falle von $[\text{Pr}(\text{Naph})_6 \cdot (\text{ClO}_4)_3]$ ^[8] mit dem zweizähnigen 1,8-Naphthyridin(Naph)-Liganden sind die Abweichungen des PrN_{12} -Polyeders von der idealen Geo-