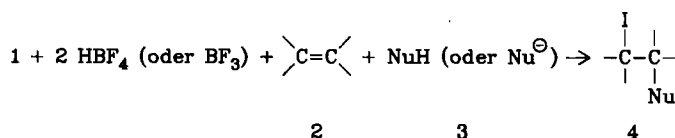
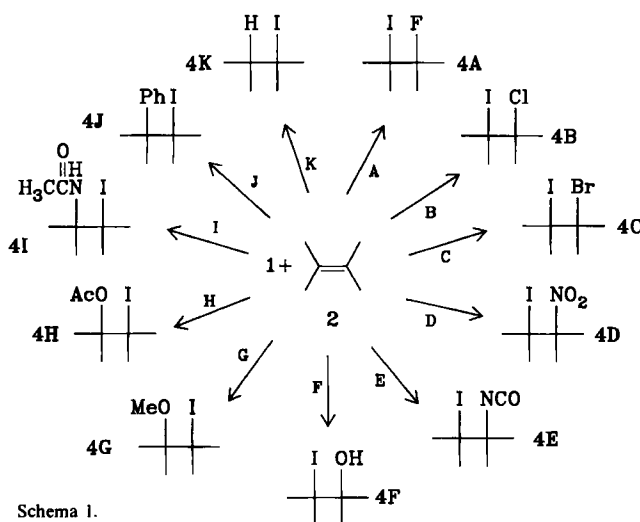


oder Trifluorboran (in stöchiometrischen Anteilen zur Bindung des Pyridins) zu den 1,2-iodfunktionalisierten Verbindungen 4. Der schwach nucleophile Charakter des Anions  $\text{BF}_4^-$  ermöglicht die Addition einer breiten Vielfalt geladener und nicht geladener Nucleophile 3 an die Olefine 2. Nur in Abwesenheit von 3 kommt es zur 1,2-Iodfluorierung.



Die Vielseitigkeit von Bis(pyridin)iod(t)-tetrafluoroborat 1 zur Iodfunktionalisierung von Olefinen geht aus Schema 1 hervor. Als Olefine wurden Ethylen 2a, Cyclohexen 2b<sup>[5]</sup>



Schema 1.

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

Olefin 2	Nucleophil 3	T [°C]	t [h]	Solvens für 2	Säure (in Et <sub>2</sub> O)	Produkt	Ausb. [%] [a]
2b	3A $\text{F}^\ominus$ [b]	-30	3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{HBF}_4$	4Ab	67
2b	3B $\text{Cl}^\ominus$ [c]	20	0.5	Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ (10:1)	—	4Bb	70
2b	3C $\text{Br}^\ominus$ [c]	20	0.5	Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ (10:1)	—	4Cb	64
2b	3D $\text{NO}_2^\ominus$ [c]	20	0.5	Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ (10:1)	—	4Db	42
2b	3E $\text{OCN}^\ominus$ [c]	20	3	Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ (10:1)	—	4Eb	51
2b	3F $\text{H}_2\text{O}$	20	0.5	Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ (10:1)	—	4Fb	76
2c	3F $\text{H}_2\text{O}$	20	0.5	Tetrahydrofuran/ $\text{H}_2\text{O}$	$\text{HBF}_4$	4Fc	48
2c	3G $\text{CH}_3\text{OH}$	0	0.5	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{HBF}_4$	4Gc	80
2a	3H $\text{CH}_3\text{COOH}$	0	2	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{HBF}_4$	4Ha	58
2b	3I $\text{CH}_3\text{CN}$	-30	2	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{HBF}_4$	4Ib	49
2b	3J Benzol	20	2	Benzol	$\text{HBF}_4$	4Jb	41
2b	3K $\text{Et}_3\text{SiH}$	20	1	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [d]	$\text{HBF}_4$	4Kb	50

[a] Bezogen auf 1, nicht optimiert. [b] Aus  $\text{BF}_3$ . [c] Als Na- oder Li-Salz im Molverhältnis 1:3 = 1:5. [d] 1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit  $\text{HBF}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  und anschließend mit 2b und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  versetzt.

und Styrol 2c<sup>[6]</sup> verwendet; Tabelle 1 zeigt Beispiele. Die Produkte 4 wurden durch Elementaranalyse,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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]  $\text{Fp} = 149\text{--}151^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus Dichlormethan). IR (Nujol):  $\nu = 690, 760, 1610 \text{ cm}^{-1}$  (Pyridin);  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_3$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3\text{--CH}_2\text{Cl}_2$ , 80 MHz):  $\delta = 7.63$  (m, 2H), 8.33 (br. t, 1H), 8.87 (br. d, 2H).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 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 Regioisomer  $\text{PhCHNu--CH}_2\text{I}$ .

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

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

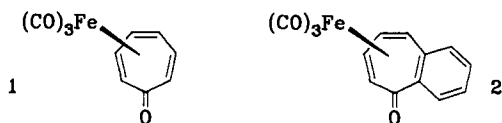
Die Möglichkeit der Existenz zweier Enantiomere von Tricarbonyl(tropon)eisen 1<sup>[1]</sup>, die schon von Weiss und Hübel gesehen worden war<sup>[2]</sup>, hatte Goldschmidt et al.<sup>[3]</sup> angeregt, ein Enantiomer durch selektive Zerstörung des anderen mit circular polarisiertem Licht anzureichern. Aufgrund des Interesses an thermischen Umlagerungen von Polyen-Übergangsmetallkomplexen wurde von Eisenstadt et al.<sup>[5]</sup> sowie von Hunt et al.<sup>[1c]</sup> die Aktivierungsenergie der 1,3-Eisen-Verschiebung<sup>[4]</sup>, 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-Benzotropen(tricarbonyl)eisen 2<sup>[6]</sup> durch Hochle-

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

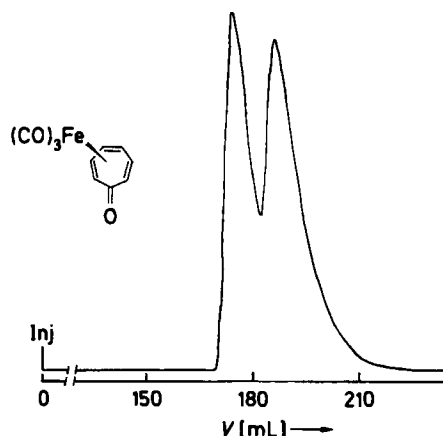


Abb. 1. Racematspaltung von  $(\pm)$ -**1** bei Raumtemperatur. Eluens: Hexan/2-Propanol (97:3); Durchflußgeschwindigkeit: 3 mL/min; Säulenfüllung: CHIRALPAK OT(+); Innendurchmesser der Säule: 1.67 cm.  $V$  = Elutionsvolumen.

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

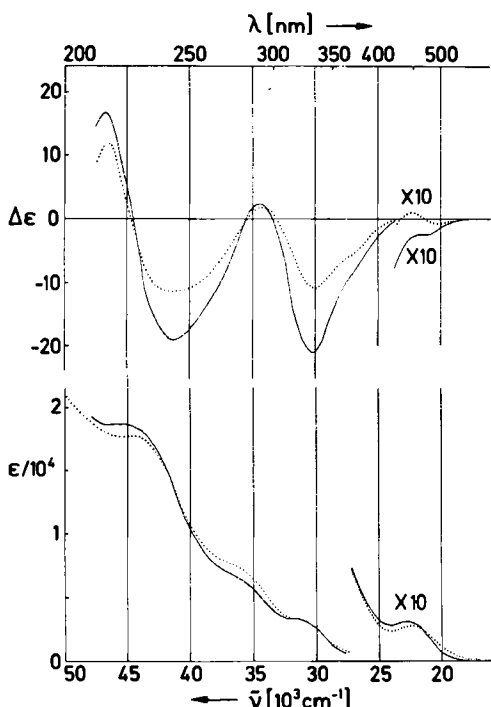


Abb. 2. Absorptions- (unten) und CD-Spektrum (oben) von  $(-)$ -**1** in Isooctan (—) und Acetonitril (.....) bei Raumtemperatur.

zahlen, die nur bei Komplexen auftritt, von zwei Elektronenübergängen herrührt, von denen einer ein Charge-Transfer(CT)-Übergang sein könnte<sup>[10]</sup>. Eine starke, negative CD-Bande bei  $30\,500\text{ cm}^{-1}$  dürfte aufgrund von Bandenlage und -intensität von einem  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang des verdrehten Troponliganden herrühren. 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.

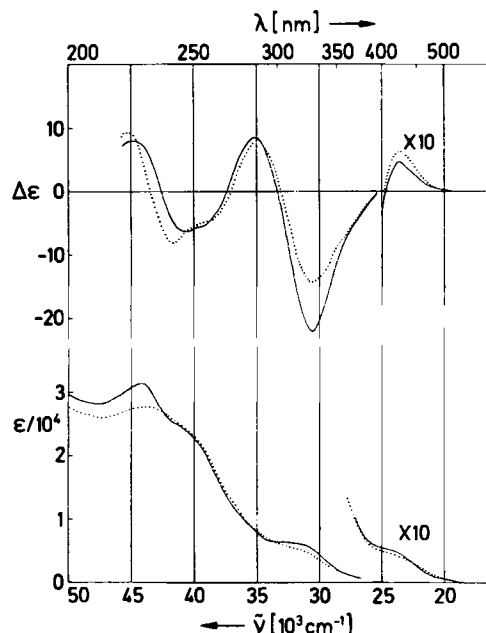


Abb. 3. Absorptions- (unten) und CD-Spektren (oben) von  $(-)$ -**2** in Hexan (—) und Acetonitril (.....) bei Raumtemperatur.

Die reinen Fraktionen racemisieren im Dunkeln bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche. An der Lösung von  $(-)$ -**1** in Isooctan wurde die Racemisierung zwischen 25 und  $65^\circ\text{C}$  CD-spektroskopisch an der Bande bei  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 30\,500\text{ cm}^{-1}$  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  $25.8\text{ kcal mol}^{-1}$  ( $108\text{ kJ mol}^{-1}$ ) bestimmt; dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem unteren Grenzwert von  $25\text{ kcal mol}^{-1}$ , der von Karel et al. geschätzt wurde<sup>[4]</sup>. Die experimentellen kinetischen Parameter betragen bei  $65^\circ\text{C}$ :  $\Delta G^\ddagger = 25.5\text{ kcal mol}^{-1}$  ( $107\text{ kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^\ddagger = 25.1\text{ kcal mol}^{-1}$  ( $105\text{ kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta S^\ddagger = -1.2\text{ cal mol}^{-1}$  ( $-5.0\text{ J mol}^{-1}$ ),  $k = 2.7 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ .

Eine Betrachtung analog der für den Austauschprozeß in Tricarbonyl(cycloheptatrien)eisen macht für die Racemisierung von **1** eine 1,3-Eisen-Verschiebung über eine  $\eta^2$ -Zwischenstufe wahrscheinlich. Die Aktivierungsenergie der Racemisierung von **1** ist wesentlich höher und die Geschwindigkeitskonstante viel kleiner als bei der Isomerisierung von Tricarbonyl(cycloheptatrien)eisen und dessen Derivaten; dies wird auf die starke Wechselwirkung des  $2e_a$ -MOs von  $(\text{CO})_3\text{Fe}$  mit dem HOMO von Tropon zurückgeführt.

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

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

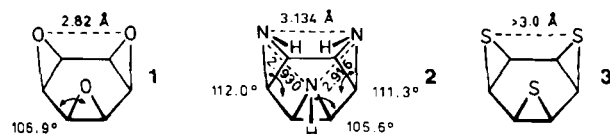
- [1] a) W. Hübel, E. Weiss, *Chem. Ind. (London)* 1959, 703; b) R. B. King, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 807; c) D. F. Hunt, G. C. Farrant, G. T. Rhodeheaver, *J. Organomet. Chem.* 38 (1972) 349; d) A. Eisenstadt, *ibid.* 97 (1975) 443.  
[2] E. Weiss, W. Hübel, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1179.  
[3] S. Litman, 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  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in Ether unter Rückfluß erhalten.  $\text{Fp} = 135\text{--}136^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu = 2050, 2040, 1990, 1635, 1630\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.43$  (m, 1H), 3.47 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.20 (m, 1H), 7.0–7.3 (m, 3H), 7.71 (m, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.8, 61.4, 91.3, 92.3, 126.8, 129.1$  (3C), 132.4, 141.3, 197.0, 208.9.  
[7] Die optische Reinheit von (–)-**1** und (–)-**2** (>98%) wurde durch HPLC bestimmt. Absorptions- und CD-Spektren wurden mit einem JASCO-UVI-DEC-510- bzw. mit einem JASCO-J500C-Gerät gemessen. Die Konzentration von (–)-**1** und (–)-**2** betrug  $4 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Für die Messungen bei Wellenzahlen über  $30000\text{ cm}^{-1}$  wurde eine Quarzplatte 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 (–)-**1** und (–)-**2** verändern sich bei längerem Erwärmen (1 h) von deren Lösungen auf über  $50^\circ\text{C}$ ; unter diesen Bedingungen scheint Zersetzung einzutreten.

### **cis-Triaza-tris- $\sigma$ -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 $\text{LaN}_{12}$ -Komplex\*\***

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

Die Bereitschaft der *cis*-Trihetero-tris- $\sigma$ -homobenzole **1–3**, Metall-Ionen zu komplexieren, wurde ursprünglich unter analytischen oder präparativen Gesichtspunkten untersucht<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2,3]</sup> ungewöhnliche Koordinationsverhältnisse realisierbar sein sollten. In der Tat fungiert **1** z. B. in  $[\text{Ca}1_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ <sup>[3]</sup>,  $[\text{Sr}1_4 \cdot (\text{ClO}_4)_2]$  und  $[\text{Ba}1_4(\text{ClO}_4)_2]$ <sup>[4]</sup> als dreizähniger Ligand, wodurch die für diese Zentralionen ungewöhnlich hohen Koordinationszahlen 10 bzw. 12 realisiert werden ( $\text{CaO}_{10}$ : „tetracapped“ trigonales Prisma;  $\text{SrO}_{12}$ ,  $\text{BaO}_{12}$ : 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.

der Kationen (Elementaranalysen)  $\text{M}^{n+}2_2$  ( $\text{M}^{n+} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ ),  $\text{M}^{n+}2_3$  ( $\text{M}^{n+} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) und  $\text{M}^{n+}2_4$  ( $\text{M}^{n+} = \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ) isoliert<sup>[4,5]</sup>. Für  $[\text{Co}2_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NO}_3)_3]$  bestätigte die Röntgen-Strukturanalyse, daß **2** als dreizähniger Ligand auftritt<sup>[4]</sup>. Einkristalle der höher koordinierten Verbindungen konnten nur für  $\text{La}2_4^{3+}$  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 Kristallisationsexperimentes geringfügig (**2** ist gegen  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  empfindlich<sup>[1]</sup>), was auch für die teilweise größeren Standardabweichungen der aus der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1, 2)<sup>[6]</sup> gewonnenen Daten (vor allem im Bereich der C–C-Bindungslängen) verantwortlich sein dürfte.

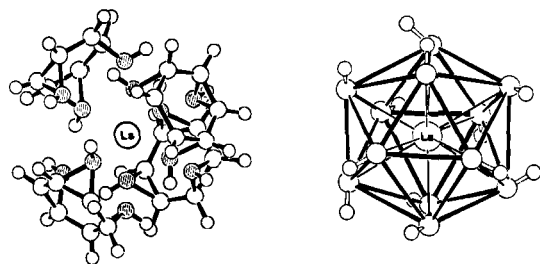


Abb. 1. Links: Struktur von **4** im Kristall (N: schraffiert); rechts:  $\text{LaN}_{12}$ -Koordinationspolyeder.

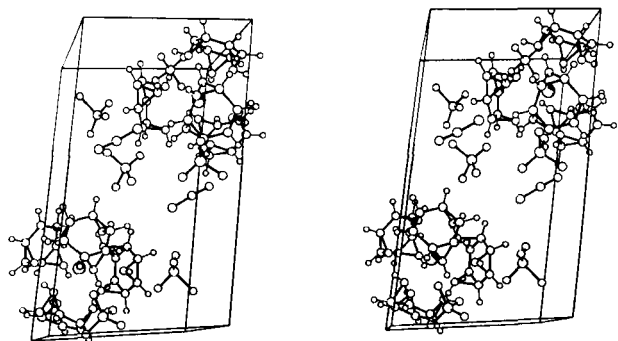


Abb. 2. Stereobild der Packung in der Elementarzelle von **4**.

Das zentrale  $\text{La}^{3+}$ -Ion ist von vier dreizähnigen Liganden **2** komplexiert, die Iminowasserstoffatome sind nach außen orientiert,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und Gegenionen sind an der Koordination nicht beteiligt. Die Koordinationssphäre entspricht einem wenig verzerrten Ikosaeder<sup>[6]</sup>. 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  $\text{C}_6$ -Ringe in **4** sind praktisch planar – im Einklang mit dem Wegfall der H-Brücken und als übliche<sup>[4]</sup> Konsequenz der Komplexbildung. Der durchschnittliche H–N–La-Winkel beträgt  $117^\circ$ , was den Iminowasserstoffatomen eine Annäherung auf ca.  $2.7\text{ Å}$  zum nächsten N-Atom eines Nachbarmoleküls ermöglicht. Wohl wegen der Wechselwirkungen der Iminoprotone mit den Perchlorat-Ionen und den  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekülen liegt eine dichteste Packung vor.

Die hier realisierte  $\text{MN}_{12}$ -Koordination ist außergewöhnlich<sup>[7]</sup>; im Falle von  $[\text{Pr}(\text{Napy})_6 \cdot (\text{ClO}_4)_3]$ <sup>[8]</sup> mit dem zweizähnigen 1,8-Naphthyridin(Napy)-Liganden sind die Abweichungen des  $\text{PrN}_{12}$ -Polyeders von der idealen Geo-