

und 12 Elektronen mehr als nach der 16-Elektronenregel zu erwarten wäre. Nach dem Konzept von *Mingos* ($n = 12$, $\Delta_i = 120$)^[4] ergibt sich ein Wert von 264 Valenzelektronen, d.h. nur vier Elektronen mehr, als sich für 7 berechnen lassen. Ähnlich große Pd-Cluster mit CO- und PR₃-Liganden konnten von *Mednikov* et al. synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden, z.B. [Pd₁₀(CO)₁₂(PBu₃)₆], [Pd₂₃(CO)₂₂(PEt₃)₁₀] und [Pd₃₈(CO)₂₈(PEt₃)₁₂]^[9].

[PdCl₂(PPPh₃)₂] färbt sich die Lösung innerhalb von 30 - 40 min dunkelbraun. Nach ca. 1 h hat sich der Pd-Komplex vollständig gelöst. Beim Stehen der Lösung bilden sich innerhalb 14 d kleine dunkelgelbe Kristalle von 6 in geringer Ausbeute (15 % bezogen auf Pd). Vom Filtrat, das noch immer tief farbig ist, wird das Lösungsmittel ab kondensiert, dann wird der Rückstand mit 50 mL Pentan gewaschen und in 100 mL Toluol aufgenommen. Nach wiederum 2 - 3 Wochen haben sich wenige, aber große, regelmäßige, dunkle Kristalle von 7 (Ausbeute 30 %) und Kristalle von 5 (Ausbeute 10 %) gebildet.

Eingegangen am 31. Juli 1989 [Z 3479]

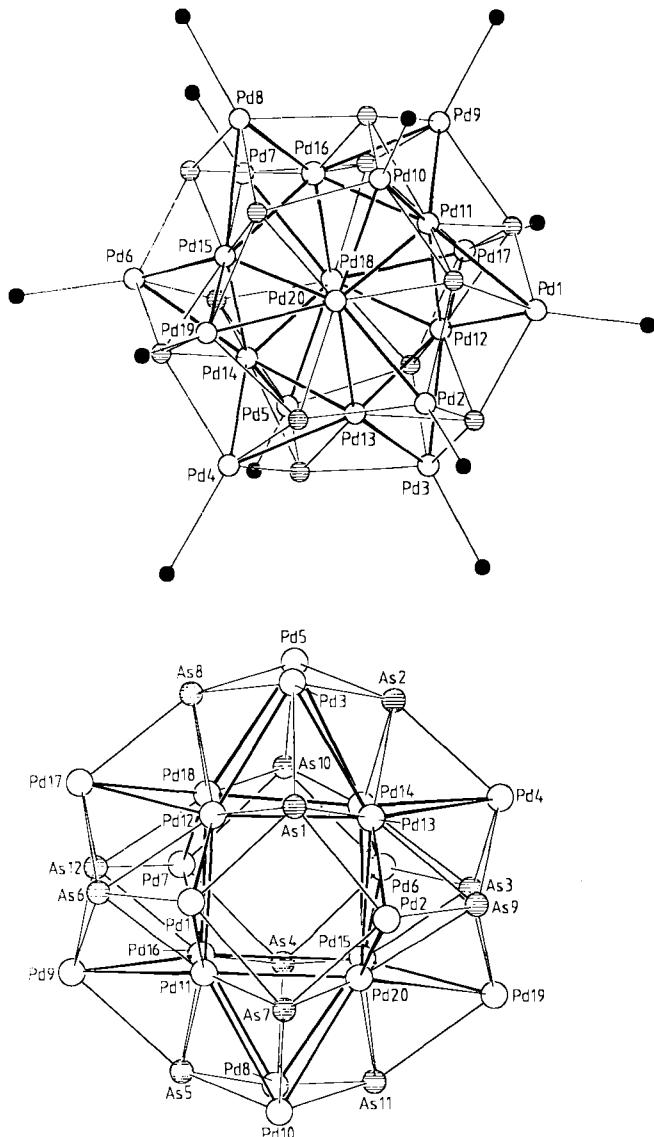


Abb. 3. Zwei Ansichten der Struktur von 7 im Kristall. Oben nur ohne Phenylgruppen; unten auch ohne P-Atome. ● = P-Atome der PPh₃-Liganden. ○ = As-Atome. Wichtige Bindungslängen [pm] (± 0.2 pm) und -winkel [$^\circ$] ($\pm 0.2^\circ$): Pd-Pd (im Pd₈-Würfel) 278.5 - 291.7, Pd-(μ_2 -Pd) 274.1 - 279.8, Pd-P 229.6 - 230.7, As-Pd (des Pd₈-Würfels) 240.0 - 247.2, As-(μ_2 -Pd) 250.5 - 258.9, Pd-Pd (im Pd₈-Würfel) 87.0 - 92.5, Pd-(μ_2 -Pd)-Pd 60.3 - 61.3.

Arbeitsvorschriften

5: 670 mg 4 (0.44 mmol) werden in 50 mL THF suspendiert und mit 0.26 mL As(SiMe₃)₃ (0.88 mmol) versetzt. Daraufhin löst sich 4 schnell unter Bildung einer tiefbraunen Lösung, aus der nach 7 d 110 mg eines gelben feinkristallinen Niederschlags bisher unbekannter Zusammensetzung ausfallen. 5 erhält man durch Überschüsse des Filtrats mit Heptan in Form von schwarzen Kristallen (Ausbeute 30 % bezogen auf Pd).

6 und 7: 2.12 g [PdCl₂(PPPh₃)₂] (2.97 mmol) werden in 100 mL THF suspendiert und mit 0.87 mL As(SiMe₃)₃ (2.97 mmol) versetzt. Unter Auflösung des

- [1] a) D. Fenske, J. Hachgenc, *Angew. Chem.* 98 (1986) 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 175; b) D. Fenske, K. Merzweiler, J. Ohmer, *ibid.* 100 (1988) 1572 bzw. 27 (1988) 1512.
- [2] D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid, J. Magull, unveröffentlicht.
- [3] Röntgenstrukturanalysen: Sto: Stadi IV, Mo_{Kα}, empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung: ω -Scan, As,P,Pd anisotrop. – 5 · 3 THF: Kristalle aus THF; Gitterkonstanten (200 K): $a = b = c = 1961.5(9)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0(0)^\circ$, $V = 7546.8 \cdot 10^6$ pm³; Raumgruppe $Pn\bar{3}$, $Z = 2$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 24.7$ cm⁻¹. Profilanalyse, $2\theta_{max} = 50^\circ$, 5994 Reflexe, davon 1956 unabhängige, 1272 mit $I > 2\sigma(I)$, 144 Parameter (C anisotrop, H berechnet), $R_1 = 0.077$, $R_2 = 0.046$. – 6: Kristalle aus THF, Gitterkonstanten (293 K): $a = 1468.9(7)$, $b = 2319.3(12)$, $c = 1945.2(10)$ pm, $\beta = 109.07(3)^\circ$, $V = 6305.9 \cdot 10^6$ pm³; Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 16.5$ cm⁻¹, $2\theta_{max} = 54^\circ$, 14 311 Reflexe, davon 10 876 mit $I > 2\sigma(I)$, 961 Parameter (C anisotrop, H isotrop), $R_1 = 0.036$, $R_2 = 0.036$. – 7 · 2 Toluol: Kristalle aus Toluol; Gitterkonstanten (293 K): $a = 1972.2(5)$, $b = 2042.9(9)$, $c = 3410.8(19)$ pm, $\alpha = 74.85(3)$, $\beta = 84.11(4)$, $\gamma = 79.94(4)^\circ$, $V = 13\,037.11 \times 10^6$ pm³; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 28.1$ cm⁻¹, $2\theta_{max} = 44^\circ$, 31 852 Reflexe, davon 21 894 mit $I > 2\sigma(I)$, 820 Parameter (Ph als starre Gruppen gerechnet), $R_1 = 0.082$, $R_2 = 0.076$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54074, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1352; *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 31; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* 68 (1987) 29.
- [5] J. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordikand, P. T. Beurskens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 103 (1984) 13; J. G. M. van der Linden, M. L. H. Paulissen, J. E. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1903.
- [6] G. Ciani, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) C42; S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1140; P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37.
- [7] M. Müller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 95; A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5633; P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547; G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.* 4 (1985) 326; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2472.
- [8] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 522.
- [9] E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, V. A. Mikhailov, S. P. Gubin, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struckhov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 989; E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struckhov, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) C35; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 218.

AsI₄[⊕]AlCl₄[⊖], ein Salz des letzten noch fehlenden Tetrahalogenoarsonium-Ions **

Von Inis Tornieporth-Oetting und Thomas Klapötke *

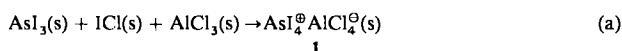
Die Nichtmetalle der vierten Reihe des Periodensystems der Elemente, As, Se und Br, bilden in ihren maximalen Oxidationsstufen ziemlich unbeständige Verbindungen^[1]. Während z. B. PCl₅ und SbCl₅ unter Normalbedingungen

[*] Dr. T. Klapötke, Dipl.-Chem. I. Tornieporth-Oetting
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

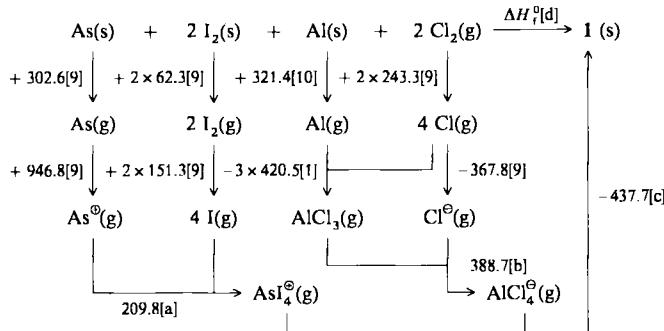
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

bekannt sind^[2], existiert das metastabile AsCl_5 nur bei tiefer Temperatur^[3]; jedoch sind beständige Salze, die das binäre Kation AsCl_4^{\oplus} enthalten, beschrieben^[4–6]. AsBr_5 und AsI_5 sind unbekannt, jedoch gelang kürzlich die Synthese des AsBr_4^{\oplus} -Ions in $\text{AsBr}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ ^[6]. Allerdings ist $\text{AsBr}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ instabil und zersetzt sich oberhalb -78°C irreversibel in AsF_3 und Br_2 . Wir versuchten nun, auch das letzte noch fehlende Glied in der Reihe der Tetrahalogenoarsen(v)-Kationen, AsI_4^{\oplus} , herzustellen.

Aus thermodynamischen Daten schätzten wir, daß die Bildung von $\text{AsI}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ aus AsF_3 und I_2 nicht möglich ist ($\Delta H > 300 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[7]. Da die Zersetzung in AsF_3 und I_2 also stark favorisiert ist, schien auch die Oxidation von AsI_3 / I_2 mit AsF_5 ungeeignet. Dagegen zeigte eine einfache Abschätzung (nicht Rechnung!) mit einem Born-Haber-Cyclus (Schema 1), daß die Umsetzung gemäß Gleichung (a) thermodynamisch möglich sein sollte ($\Delta H = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

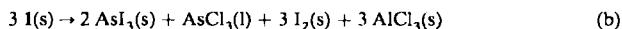


1



Schema 1. Thermodynamischer Kreisprozeß zur Abschätzung der Bildungsenthalpie ΔH_f^\ominus von $\text{AsI}_4^{\oplus}\text{AlCl}_4^{\ominus}$ 1. Alle Energien in kJ mol^{-1} . [a] As-O-I-Bindungsenergie, angenommen als 1.05 × As-I-Bindungsenergie in AsI_3 [1]; in Analogie zu: $2\text{AsF}_3 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AsCl}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, $\Delta H = -104.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, d.h. As-O-Cl-Bindungsenergie = $324.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und damit 5% größer als As-Cl-Bindungsenergie in AsCl_3 . [b] Cl^{\ominus} -Ionen-Affinität [11]. [c] Gitterenergie berechnet aus dem Molekülvolumen $V_M [\text{\AA}^3]$ gemäß $2325 V_M^{0.53} + 110$ [12,13]; $V_M(\text{AsI}_4^{\oplus})$ wurde mit $V_M(\text{GeI}_4) = 223 \text{ \AA}^3$ [10] gleichgesetzt, $V_M(\text{AlCl}_4^{\ominus}) = 144 \text{ \AA}^3$ [11]. [d] Als $\Delta H_f^\ominus(\text{AsI}_4^{\oplus}\text{AlCl}_4^{\ominus})$ erhält man so $-807.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hieraus folgt für Reaktion (a) $\Delta H = -7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\Delta H_f^\ominus(\text{AsI}_3) = -58.1$ [10]; $\Delta H_f^\ominus(\text{ICl}) = -35.5$ [2]; $\Delta H_f^\ominus(\text{AlCl}_3) = -706.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [10]).

Da die Zersetzung von 1 in AsI_3 , AsCl_3 , AlCl_3 und I_2 deutlich begünstigt ist [Gl. (b), $\Delta H = -119 \text{ kJ mol}^{-1}$]^[8], wurde die Umsetzung (a) bei tiefer Temperatur (-95°C)



durchgeführt, und die Reaktionsprodukte wurden in flüssigem Stickstoff aufbewahrt. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie (-110°C)^[14].

Nach Zuordnung der zum AlCl_4^{\ominus} -Ion und zu zwei Nebenprodukten (ICl_2^{\oplus} ^[15], $\text{I}_2\text{Cl}^{\oplus}$ ^[16]) gehörenden Frequenzen bleiben vier starke Bänder übrig, die dem komplexen Kation AsI_4^{\oplus} mit der Symmetrie T_d zugeordnet werden (Abb. 1). In Tabelle 1 sind die Raman-Daten von AsI_4^{\oplus} denen des isoelektronischen GeI_4 und der leichteren Homologe AsBr_4^{\oplus} und AsCl_4^{\oplus} gegenübergestellt. Erwartungsgemäß liegen die Frequenzen von AsI_4^{\oplus} alle etwas höher als die von GeI_4 , wobei wegen der relativen Intensitäten an der Zuordnung kein Zweifel bestehen kann. Darüber hinaus stimmen die abgeschätzten Erwartungswerte^[17] für die v_1 - und die v_3 -Schwingung mit den experimentellen gut überein (Tabelle 1). Das Spektrum weist weder AsI_3 -Banden noch die v_1 -Bande von I_2 (207 cm^{-1}) auf.

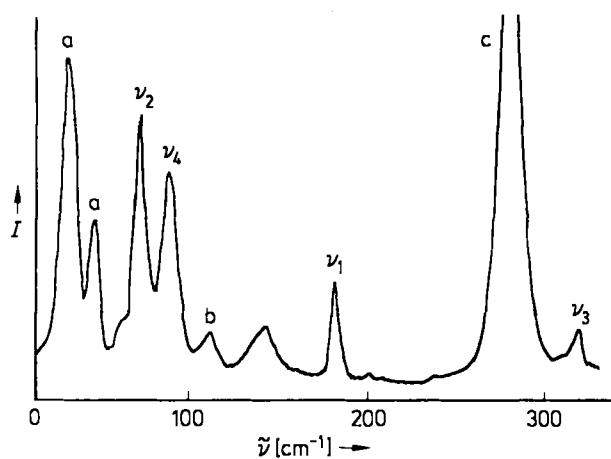


Abb. 1. Raman-Spektrum von 1 [14]. v_1 – v_4 : AsI_4^{\oplus} ; a: Gitterschwingungen; b: AlCl_4^{\ominus} ; c: ICl_2^{\oplus} .

Bereits bei -78°C zersetzt sich 1 spontan [Gl. (b), Explosionsgefahr^[19]], und sowohl Iod als auch AsI_3 konnten durch Raman-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden; schwache Bänder für AsCl_3 finden sich im IR-Spek-

Tabelle 1. Wellenzahlen [cm^{-1}] und relative Intensitäten (in Klammern) der Raman-aktiven Grundschwingungen v_i der tetraedrischen AsHal_4^{\oplus} -Ionen (Hal = Cl, Br, I) und von GeI_4 .

	$\text{AsI}_4^{\oplus}(\text{AlCl}_4^{\ominus})$ beob- erwart- et achtet	GeI_4 [18]	AsBr_4^{\oplus} (AsF_6^{\ominus}) [6]	AsCl_4^{\oplus} (AsF_6^{\ominus}) [4]
v_1	183 (40)	177	159 (80)	244 (100)
v_2	72 (100)		60 (100)	88 (94)
v_3	319 (20)	310	264 (20)	349 (28)
v_4	87 (80)		80 (100)	15 (74)

[a] Berechnet nach $\bar{v}(\text{MI})/\bar{v}(\text{MCl}) = 0.62$ für v_3 und 0.42 für v_1 [17].

trum des Zersetzungsprodukts. In weiteren Experimenten ($\text{AsI}_3/\text{I}_2/\text{AlI}_3$; $\text{AsI}_3/\text{IF}/\text{SbF}_5$; $\text{AsI}_3/0.5 \text{ I}_2/\text{BF}_3/0.5 \text{ F}_2$) versuchten wir, das AsI_4^{\oplus} -Ion durch andere Anionen zu stabilisieren, dabei erwies sich jedoch AlCl_4^{\ominus} als das am besten geeignete Gegenion. Mit der Synthese und Charakterisierung des AsI_4^{\oplus} -Ions in 1 ist nun auch die Existenzfähigkeit des letzten noch fehlenden Tetrahalogenoarsonium-Ions bewiesen worden.

Arbeitsvorschrift

1: In ein dünnwandiges 5-mm-Raman-Röhrchen werden 0.1824 g (1.123 mmol) ICl (Aldrich) kondensiert, an der Glaswand im unteren Teil des Röhrchens (ca. 4 cm) verteilt und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Nach Zugabe einer pulverisierten Mischung aus 0.512 g (1.124 mmol) AsI_3 (Alfa) und 0.300 g (2.25 mmol wegen der Bildung von Al_2Cl_5 oder $\text{AlCl}_4^{\ominus}/\text{AlCl}_3$) AlCl_3 (Aldrich) werden 0.5 mL $\text{HCl}(\text{g})$ einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf -95°C erwärmt, 30 min geschüttelt und dabei in 5-min-Abständen für je 5 s auf -78°C erwärmt. Anschließend wird das HCl bei -95°C im Vakuum abgezogen und das verbleibende Reaktionsgemisch bis zur spektroskopischen Vermessung in flüssigem Stickstoff gelagert.

Eingegangen am 25. Juli 1989 [Z 3464]

[1] J. E. Huheey: *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin 1988.

[2] J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Hrsg.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford 1973.

[3] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 377.

[4] J. Weidlein, K. Dehncke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 337 (1965) 113.

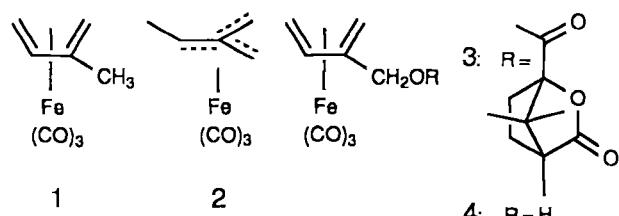
[5] A. Müller, A. Fadini, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 349 (1968) 377.

- [6] T. Klapötke, J. Passmore, E. G. Awere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1426.
[7] $\Delta H_f^\circ(\text{AsF}_3(l)) = -956.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9].
[8] $\Delta H_f^\circ(\text{AsI}_4(s)) = -58.1$ [10], $\Delta H_f^\circ(\text{AsCl}_3(l)) = -305$ [2], $\Delta H_f^\circ(\text{AlCl}_3(s)) = -706.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ [10].
[9] D. A. Johnson: *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge 1982, Anhang.
[10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984; *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
[11] P. Gowik, T. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
[12] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3167.
[13] T. J. Richardson, F. L. Tarzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4937.
[14] Anregungswellenlänge: 647.09 nm, Laserenergie: 100 mW, T: -110°C , $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 30(\text{s}), 45(\text{m}), 72 (\text{s}, v_2(\text{AsI}_4^\ominus)), 89 (\text{s}, v_4(\text{AsI}_4^\ominus)), 111 (\text{m}, v_3(\text{AlCl}_3^\ominus)), 144(\text{m}), 183 (\text{m}, v_1(\text{AsI}_4^\ominus)), 281 (\text{s}, v_1(\text{ICl}_3^\ominus))$ [15], 319 ($\text{m}, v_3(\text{AsI}_4^\ominus)$), 350 ($\text{s, sh}, v_1(\text{AlCl}_3^\ominus)$), 355 ($\text{s}, v_1(\text{I}_2\text{Cl}^\ominus)$) [16].
[15] W. Gabes, H. Gerding, *J. Mol. Struct.* 14 (1972) 267.
[16] W. Wilson, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 326.
[17] K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York 1986.
[18] H. Stannirreich, R. Forneris, Y. Tavares, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 1278.
[19] Achtung: In einem anderen Versuch photolysierten wir eine Mischung aus AsI_3 , ICl und AlCl_3 in Substanz bei tiefer Temperatur (150W-Hg-Hochdruckstrahler, gekühlt mit $\text{N}_2(l)$, $\lambda = 254 \text{ nm}$); die Probe explodierte beim Erwärmen heftig, wobei der Experimentator verletzt wurde.

Optisch aktives Isopren(tricarbonyl)eisen(0) und Methyltrimethylenmethan(tricarbonyl)eisen(0)**

Von Dag Kappes, Hans Gerlach*, Peter Zbinden,
Max Dobler, Wilfried A. König, Ralph Krebber und
Gerhard Wenz

Bis jetzt sind etwa dreißig acyclische chirale 1,3-Dien(tricarbonyl)eisen(0)-Komplexe in optisch aktiver Form hergestellt worden^[1]. Nur bei zwei Verbindungen^[2, 3] wurde auch durch Röntgenstrukturanalyse eines Derivats die absolute Konfiguration des Tricarbonyleisen(0)-Komplexes bestimmt. Wir berichten hier über die ersten Synthesen von (+)-Tricarbonyl(η^4 -2-methyl-1,3-butadien)eisen(0) (+)-1 und (-)-Tricarbonyl(η^4 -2-methylen-1,3-butadiyl)eisen(0) (-)-2 aus dem Ester (+)-3.



[*] Prof. Dr. H. Gerlach, Dipl.-Chem. D. Kappes
Laboratorium für Organische Chemie der Universität
Postfach 10 12 51, D-8580 Bayreuth

Dipl.-Chem. P. Zbinden, Prof. Dr. M. Dobler
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Prof. Dr. W. A. König, Dipl.-Chem. R. Krebber
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. G. Wenz
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Jakob-Welder-Weg 11, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und im Rahmen des Forschungsprojektes „Polysaccharidforschung“, Projekt-Nr. 0319134 A, vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

Der Ester (+)-3 wurde aus (\pm)-Tricarbonyl(η^4 -2-methylen-3-butien-1-ol)eisen(0) (\pm)-4^[4] und (-)-(1S,4R)-Camphanoylchlorid^[5] in Pyridin hergestellt und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan als reines Diastereomer (Fp = 127.7–129.3 °C) erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse von (+)-3 ergab^[6], daß es sich um den (1S,4R)-Camphansäureester von (+)-(2S,3R)-4 handelt (Abb. 1), d. h. der Chiralitätssinn im Tricarbonyleisen-Komplexeil läßt sich aus der ermittelten Struktur ableiten.

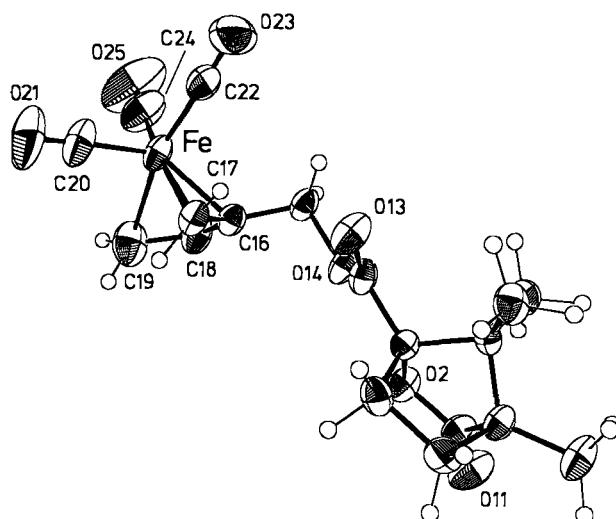


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit); ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Fe-C16 2.040(4), Fe-C17 2.100(4), Fe-C18 2.058(5), Fe-C19 2.114(6), Fe-C20 1.778(4), Fe-C22 1.775(5), Fe-C24 1.811(5), C20-O21 1.137(5), C22-O23 1.144(7), C24-O25 1.126(6); Fe-C20-O21 177.8(7), Fe-C22-O23 179.1(6), Fe-C24-O25 177.7(6).

Reduziert man (+)-3 mit BF_3 und Et_3SiH in Dichlormethan bei -78°C , so entstehen (-)-2 und (+)-1 im Verhältnis 91:9. Bei dieser ionischen Hydrierung^[7] wird das mit BF_3 aus (+)-3 erzeugte Carbokation hauptsächlich durch Hydridübertragung auf C4 abgefangen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (-)-2 stimmt mit dem von Ehrlich und Emerson^[8] für (\pm)-2 angegebenen überein. Das Hauptprodukt (-)-2 isomerisiert in 85proz. H_2SO_4 (vgl. [8]) bei 25°C innerhalb von 5 min vollständig zu (+)-1, wahrscheinlich durch eine Protonierungs-Deprotonierungs-Reaktion.

Von König^[9] wurden kürzlich alkylierte Cyclodextrine als stationäre Phasen in die Kapillar-Gaschromatographie eingeführt, die hervorragend zur analytischen Trennung von Enantiomeren geeignet sind. An einer 50m × 0.25mm-Glaskapillarsäule, die mit Octakis(2,3,6-tri-O-pentyl)- γ -cyclodextrin^[10] belegt ist, können für die Enantiomere von 1 und 2 bis zur Basislinie getrennte Signale erhalten werden (Abb. 2). Die glatte Trennung dieser unpolaren Enantiomere deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung mit dem Innern des Hohlraums des perentylierten γ -Cyclodextrins (Inklusion) eine Rolle spielt.

Mit dieser Trennmethode läßt sich der Enantiomerenüberschuß bei (-)-2, $[\alpha]_D = -68$, zu 96 % ee und bei (+)-1, $[\alpha]_D = +63$, zu 88 % ee bestimmen. Die ionische Hydrierung bei -78°C und die anschließende Isomerisierung in H_2SO_4 verlaufen anscheinend fast ohne Racemisierung. Wird dagegen auch die Hydrierung bei 25°C durchgeführt, so entstehen (-)-2 mit 58 % ee und – durch anschließende Isomerisierung – (+)-1 mit 54 % ee, d. h. die Carbokation-Zwischenstufe der ionischen Hydrierung racemisiert teilweise, vermutlich durch Rotation um die C2-C3-Bindung, bevor sie durch Et_3SiH reduziert wird. Die maximale spezifische Drehung