

rührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Et₂O an Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhielt **2** (0.18 g, 50%) als orangegelben Feststoff in einer 4:1-*exo-syn/endo-syn*-Mischung. *exo-syn-2*: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1950 vs, 1650 cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 9.00 (d, 1 H, CHO, *J* = 6.7 Hz), 4.30 (s, 5 H, C₅H₅), 4.22 (ddd, 1 H, CH, *J* = 11.1, 9.2, 7.0 Hz), 2.77 (dd, 1 H, CH₂, *J* = 7.0, 1.4 Hz), 2.46 (dd, 1 H, CH, *J* = 9.2, 6.7 Hz), 1.53 (dd, 1 H, CH₂, *J* = 11.1, 1.5 Hz); MS: *m/z* 263 (*M*⁺).

3: Eine Lösung von **2** (250 mg, 0.95 mmol) in THF (40 mL) wurde bei -78 °C mit einer THF-Lösung von Ph₃P=CH₂ (0.8 g, 2.9 mmol) versetzt, dann auf 25 °C erwärmt und 15 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Elutionsmittel Et₂O/Hexan 1:1). Nach Umkristallisieren aus Hexan wurden gelbe Kristalle von **3** (145 mg, 58%) erhalten. *exo-syn-3*: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1940 vs cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.88 (dt, 1 H, CH, *J* = 17.0, 10.1 Hz), 5.17 (dd, 1 H, CH₂, *J* = 16.9, 1.5 Hz), 4.97 (s, 5 H, C₅H₅), 4.80 (dd, 1 H, CH, *J* = 10.1, 1.5 Hz), 4.23 (ddd, 1 H, CH, *J* = 10.3, 9.9, 6.9 Hz), 2.84 (t, 1 H, =CH, *J* = 9.9 Hz), 2.81 (dd, 1 H, CH₂, *J* = 6.8, 1.9 Hz), 1.29 (dd, 1 H, CH₂, *J* = 10.5, 1.9 Hz); MS: *m/z* = 263 (*M*⁺).

4: Ein geringer Überschuss an CF₃SO₃H (8 μ L, 0.09 mmol) wurde bei -78 °C langsam zu einer Lösung von **2** (21 mg, 0.08 mmol) in CD₂Cl₂ (0.5 mL) in einem mit Septum verschlossenen NMR-Röhrchen (Durchmesser 5 mm) gegeben. Dieses wurde umgehend in den vorgekühlten Probenhalter des NMR-Spektrometers eingebracht. Die Spektren wurden während der Erwärmungsphase in Intervallen von 10 °C aufgenommen. Es zeigte sich, daß **4** sofort und quantitativ als einzige Verbindung gebildet wird. *exo-s-trans-4*: ¹H-NMR (-40 °C): δ = 8.05 (d, 1 H, H^a, *J*_{ab} = 10.4 Hz), 5.59 (s, 5 H, C₅H₅), 4.46 (ddd, 1 H, H^c, *J*_{ce} = 11.5, *J*_{cb} = 8.1, *J*_{cd} = 6.9 Hz), 3.82 (dd, 1 H, H^b, *J*_{bc} = 8.0 Hz), 3.65 (d, 1 H, H^e, *J*_{ce} = 11.4 Hz), 3.32 (d, 1 H, H^d, *J*_{de} = 6.9 Hz). Bei Erwärmung auf 25 °C entsteht eine zweite Serie von Signalen, die *endo-s-cis-6* zugeordnet werden kann. ¹H-NMR: δ = 5.92 (ddd, 1 H, H^a, *J*_{ab} = 11.2, *J*_{cd} = 8.2, *J*_{cb} = 6.4 Hz), 5.60 (dd, 1 H, H^b, *J*_{ba} = 9.2, *J*_{bc} = 6.2 Hz), 5.55 (s, 5 H, C₅H₅), 5.48 (d, 1 H, H^a, *J*_{ab} = 9.2 Hz), 3.30 (dd, 1 H, H^d, *J*_{de} = 8.2, *J*_{de} = 2.1 Hz), 1.64 (dd, 1 H, H^c, *J*_{ce} = 11.4, *J*_{cd} = 2.1 Hz).

5: Die analoge Protonierung von **3** bei tiefer Temperatur ergab *exo-s-trans-5*. ¹H-NMR: (-40 °C): δ = 5.65 (s, 5 H, C₅H₅), 4.94 (dq, 1 H, H^a, *J*_{ab} = 11.5, *J*_{a-me} = 6.4 Hz), 4.58 (dd, 1 H, H^b, *J*_{ba} = 11.5, *J*_{bc} = 7.7 Hz), 4.31 (d, 1 H, H^c, *J*_{ce} = 12.7), 4.22 (d, 1 H, H^d, *J*_{de} = 6.8 Hz), 4.15 (dt, 1 H, H^e, *J*_{ce} = 12.7, *J*_{cb} \approx *J*_{cd} \approx 7.0 Hz), 1.86 (d, 3 H, Me, *J*_{me-a} = 6.4 Hz).

11: Zu einer Lösung von **8** (50 mg, 0.21 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wurden bei -78 °C nacheinander HBF₄ · OEt₂ (85 proz., 21 μ L, 0.23 mmol) und 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien (70 mg, 0.64 mmol) gegeben. Anschließend wurde **4** d bei 25 °C gerührt (allmählicher Farbwechsel von Orange nach Dunkelgrün). Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und im Vakuum eingeeengt. Nach Zugabe von Et₂O fiel ein blaßgrüner Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ (-40 °C) orange-gelbe Kristalle von **11** (53 mg, 64%) lieferte. IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ (C=O) = 2004 vs cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 5.36 (s, 5 H, C₅H₅), 4.89 (d, 1 H, CH, *J* = 9.4 Hz), 4.24 (d, 1 H, CH, *J* = 9.4 Hz), 2.14 (s, 6 H, 2 Me), 2.10 (s, 3 H, Me), 2.02 (s, 3 H, Me); ¹³C-{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 119.5 (CMe₂), 110.0 (CMe₂), 90.8 (C₅H₅), 86.4 (CH), 75.3 (CH), 32.0 (Me), 31.5 (Me), 25.3 (Me), 24.7 (Me).

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4015]

CAS-Registry-Nummern:

1, 101680-17-5; (*exo, syn*)-**2**, 130197-97-6; (*endo, syn*)-**2**, 130272-85-4; (*exo, syn*)-**3**, 130197-98-7; (*endo, syn*)-**3**, 130272-86-5; (*exo, s-trans*)-**4**, 130198-00-4; (*endo, s-trans*)-**4**, 130272-81-0; (*exo, s-trans*)-**5**, 130404-06-7; (*endo, s-trans*)-**5**, 130272-82-1; **8**, 31741-51-2; **9**, 130198-02-6; **10**, 130272-84-3; **11**, 130198-04-8; 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien, 6651-43-0; 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien, 764-13-6; 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, 513-81-5.

[1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, L. S. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley CA, USA 1987.

[2] a) G. Erker, J. Wicher, J. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344–6346.

[3] a) A. Nakamura, H. Yasuda, *Angew. Chem.* **99** (1987) 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 723–742; b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1–39, zit. Lit.; c) T. Okamoto, H. Yasuda, Y. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5008–5017; d) N. J. Christensen, A. D. Hunter, P. Legzdins, *Organometallics* **8** (1989) 930–940.

[4] S. A. Benyunes, M. Green, M. J. Grimshire, *Organometallics* **8** (1989) 2268–2270.

[5] M. Crocker, M. Green, C. E. Morton, K. R. Nagle, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2145–2153.

[6] Die Begriffe *exo* und *endo* beziehen sich auf die relative stereochemische Anordnung des η^5 -C₅Me₅- und des Allyl- oder Dienliganden. Die Komplexe **2**–**7** liegen alle als *exo-endo*-Isomerenmischungen vor. Der Einfachheit halber wurde nur eine dieser Formen abgebildet.

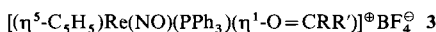
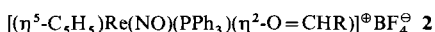
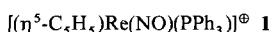
[7] T. L. Waring, *Dissertation*, University of Bristol 1987.

[8] V. V. Krivykh, O. V. Gusev, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 351–362.

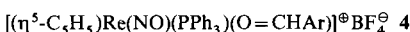
π/σ -Gleichgewichte in Metall-Komplexen organischer Carbonylverbindungen: Synthese und Struktur chiraler Rhenium-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{O}=\text{CHAr})]\text{X}^{**}$

Von N. Quirós Méndez, Atta M. Arif und J. A. Gladysz*

Wechselwirkungen zwischen Metall-Komplexfragmenten und organischen Carbonylverbindungen spielen in der Chemie und der Biologie eine große Rolle^[1]. Dabei wurden sowohl $\pi(\eta^2)$ - als auch $\sigma(\eta^1)$ -Bindungen beobachtet. Trotzdem gibt es nur wenige quantitative Daten über π/σ -Gleichgewichte^[2]. Kürzlich haben wir gezeigt, daß das chirale Rhenium-Komplexfragment **1** aliphatische Aldehyde in π -Komplexen der Form **2** bindet^[3], Ketone dagegen in Komplexen der Form **3**^[4, 5]. Obwohl wir für diese Dichotomie bereits



eine Erklärung vorgeschlagen haben^[4b], haben wir nach Verbindungen gesucht, die *beide* Bindungsarten zeigen und eine genaue Untersuchung der Gleichgewichtslage ermöglichen. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit *aromatischen* Aldehyden der Zusammensetzung **4**. In Abhängigkeit von den



Aryl-Substituenten, der Temperatur und dem Lösungsmittel können π - oder σ -Bindung dominieren.

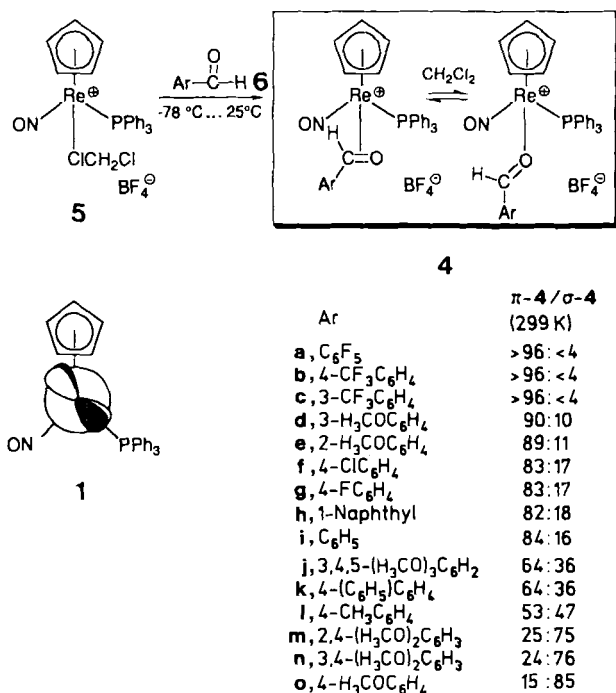
Reaktionen des Dichlormethan-Komplexes **5**^[6] mit den aromatischen Aldehyden **6a–o** (2–3 Äquivalente, Schema 1) ergaben die Substitutionsprodukte **4a–o** (80–97%)^[5]. Diese zeigen unterschiedliche NMR-spektroskopische Eigenschaften. Einige ähneln π -Komplexen, andere σ -Komplexen, und wieder andere liegen mit ihren Eigenschaften zwischen diesen Extremen. Dieses Verhalten legt nahe, daß es sich wohl um schnell äquilibrierende Gemische aus π - und σ -Isomeren handelt.

Obwohl bei Temperaturerniedrigung eine merkliche Verschiebung einiger Resonanzsignale beobachtet wurde, zeigten die Tieftemperatur-NMR-Spektren (CD₂Cl₂) keine Dekoaleszenz der Signale der π - und σ -Isomere^[7]. Wir haben aber früher schon berichtet^[3, 4], daß sich die IR-Schwingungen ν_{NO} der π -Komplexe **2** (1740–1729 cm⁻¹) und der σ -Komplexe **3** (1697–1680 cm⁻¹) unterscheiden. Wesentlich ist nun, daß bei **4d–o** ν_{NO} -Banden in *beiden* Bereichen des Spektrums auftreten (Abb. 1)^[8]. Eine quantitative Auswertung ergab die in Schema 1 angegebenen π/σ -Verhältnisse^[9].

Aus den IR-Spektren der Benzaldehyd-, *p*-Methylbenzaldehyd- und *p*-Methoxybenzaldehyd-Komplexe **4i, l, o** in CH₂Cl₂ im Temperaturbereich von 303 bis 233 K folgte ein bei tieferen Temperaturen merklich größer werdendes π/σ -Verhältnis. Van't-Hoff-Auftragungen ergaben ΔH -Werte von 3.6, 2.8 bzw. 1.8 (± 0.2) kcal mol⁻¹ und ΔS -Werte von

[*] Prof. J. A. Gladysz, N. Quirós Méndez, Dr. A. M. Arif
Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy gefördert. Ar steht hier für Aryl-Substituenten.



Scheme 1. Synthese von Komplexen 4 mit aromatischen Aldehyden 6 als Liganden.

9.2, 9.5 bzw. 9.1 (± 0.7) eu. Demzufolge ist die π -Bindung enthalpisch, die σ -Bindung entropisch begünstigt.

Weiter wurde IR-spektroskopisch die Lösungsmittel-Abhängigkeit dieser Gleichgewichte untersucht. In CH₂Cl₂/Hexan (50/50 v/v) verringert sich das π/σ -Verhältnis von 4i

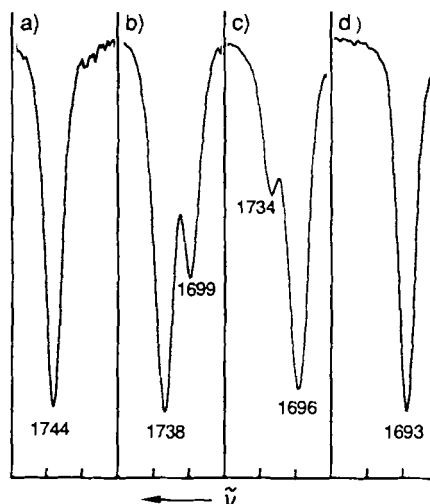


Abb. 1. IR-Spektren (1800–1650 cm⁻¹, CH₂Cl₂, 299 K; ν_{NO}) a) von 2 mit R=H, b) von 4l, c) von 4o und d) von 3 mit R=R'=Me.

auf 1:1. Komplexe 2 mit aliphatischen Aldehyden zeigen unter diesen Bedingungen kleine ν_{NO} -Schultern, die auf σ -Isomere schließen lassen. Das π/σ -Verhältnis von 4o in Nitromethan vergrößert sich auf 36:64. Andere Komplexe zeigen ähnliche Veränderungen der IR-Spektren in diesen Lösungsmitteln. Demnach begünstigen weniger polare Lösungsmittel die σ -Bindung, polare Lösungsmittel die π -Bindung. Wir führen dies auf eine größere Resonanz-Delokalisierung der positiven Ladung in den σ -Isomeren zurück.

Die UV/VIS-Spektren von 4a, b, i, l, o in CH₂Cl₂ ergaben folgendes: 4a (und die Komplexe 3 mit aliphatischem Keton als Liganden) absorbieren im Bereich 400–580 nm nicht, während die Intensität der Absorption im Sichtbaren in 4b, i, l, o mit dem Anteil an σ -Isomer zunimmt. Konjugierte Metall-Ligand-Baugruppen ergeben häufig Metall \rightarrow Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen^[10]. Entsprechend zeigte 4o eine einzelne, starke UV-Bande bei 313 nm.

Abschließend wurden die Kristallstrukturen von 4b und 4o bestimmt (Abb. 2)^[5 b]. Der Komplex 4o kristallisiert als σ -Isomer mit einem an der Konjugation beteiligten Aren-Ring (Winkel zwischen Ring und C24-O2-Bindung 6°) und einer ekliptischen Konformation bezüglich der Re-O2-Bindung, die das Aldehyd-Proton auf den Nitrosyl-Liganden ausrichtet (\angle N1-Re-O2-C24 0°). Diese Orientierung maximiert die Überlappung des HOMO (d-Orbital-Charakter) von 1 (Schema 1) mit dem π^* -Acceptor-Orbital am Sauerstoffatom der C=O-Gruppe (Abb. 2b). Dementsprechend zeigt 4o im IR-Spektrum eine langwellige ν_{CO} -Bande^[8 b], und seine C=O-Bindung ist mit 1.271(8) Å beträchtlich länger als die anderer Aldehyd- und Keton-Komplexe^[4].

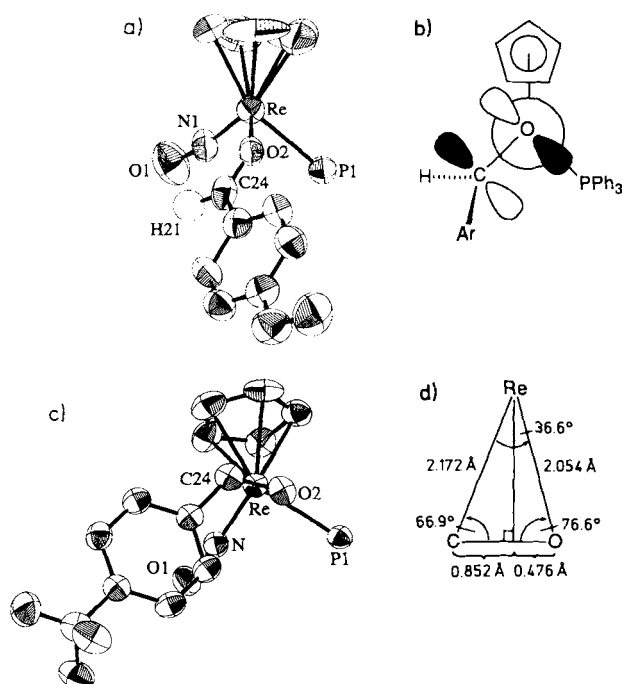


Abb. 2. Teilstrukturen von 4o (a,b) und 4b (c,d), als PF₆⁻-Salze, im Kristall. Phenylringe sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 4o: Re-N1 1.731(6), N1-O1 1.208(7), Re-P1 2.397(2), Re-O2 2.080(5), O2-C24 1.271(8), N1-Re-P1 92.0(2), P1-Re-O2 102.9(2), Re-O2 83.3(1), Re-O2-C24 129.5(4), Re-N1-O1 170.3(6). – 4b: Re-N 1.756(4), N-O1 1.181(5), Re-P1 2.446(1), Re-O2 2.054(3), Re-C24 2.172(4), C24-O2 1.331(6); N-Re-P1 89.8(1), C24-Re-O2 36.6(2), Re-C24-O2 66.9(2), Re-O2-C24 76.6(2), Re-N-O1 173.1(4).

Der Komplex 4b kristallisiert als π -Isomer mit einer Re-C \equiv O-Konformation, die das HOMO von 1 und das C=O- π^* -Orbital parallel ausrichtet. Die Strukturmerkmale von 4b sind denen kürzlich im analogen Phenylacetaldehyd-Komplex^[3] gefundenen ähnlich, nur das C-Atom der Carbonylgruppe ist etwas weiter vom Rheniumatom weggekippt (Abb. 2d) als dort. Wahrscheinlich wird diese Verzerrung in π -Isomeren von Komplexen 4, die keine elektronenziehenden Aryl-Substituenten aufweisen, noch stärker sein.

Zusammenfassend sind diese Daten ein deutlicher Beleg für den Einfluß elektronischer Eigenschaften auf das π/σ -Gleichgewicht von Aldehyd- und Keton-Komplexen. In er-

ster Näherung bewirken elektronenziehende Aryl-Substituenten in **4** eine π -Bindung, während Substituenten mit Elektronendonator-Eigenschaften eine σ -Bindung begünstigen. Die Acceptor-Substituenten steigern die π -Acidität und schwächen die σ -Basizität, die Donor-Substituenten haben genau die entgegengesetzte Wirkung^[11]. Ähnliche Tendenzen sind bei Selenobenzaldehyd-Komplexen zu beobachten^[12 b].

Es sind aber auch noch andere Faktoren, die möglicherweise das Gleichgewicht beeinflussen, herauszustellen. Zum Beispiel zeigt **4e**, der Komplex mit *ortho*-donorsubstituierten Aryl-Substituenten, ein wesentlich größeres π/σ -Verhältnis als **4o**, der Komplex mit dem *para*-analogen Substituenten. In den σ -Isomeren sind außerdem Wechselwirkungen zwischen dem Aren-Ring und den PPh_3 -Phenyl-Ringen möglich^[4]. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß eine stabilisierende Aren/C=O-Re-Konjugation wie in **4o** (Abb. 2a) mit aliphatischen Aldehyden als Liganden nicht auftreten kann. Dies erklärt, zumindest teilweise, das wesentlich größere π/σ -Verhältnis der Komplexe **2**.

Eingegangen am 20. August 1990 [Z 4142]

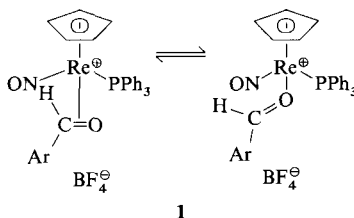
- [1] a) A. K. H. MacGibbon, S. C. Koerber, K. Pease, M. F. Dunn, *Biochemistry* 26 (1987) 3058; b) P. Läger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 905; c) D. A. Buckingham in A. W. Addison, W. R. Cullen, D. Dolphin, B. R. James (Hrsg.): *Biological Aspects of Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1977, Kapitel 5.
- [2] a) W. D. Harman, M. Sekine, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2439; b) Untersuchungen von $[(\text{CO})_2\text{M}(\text{Se}=\text{CHAr})]$ -Komplexen: H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 105.
- [3] C. M. Garner, N. Quirós Méndez, J. M. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5146.
- [4] a) J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 37; b) D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9198.
- [5] a) Charakteristische NMR-spektroskopische Merkmale von π - und σ -Komplexen: $\delta(\text{O}=\text{C}) = 60-90$ (**2**), 214–236 (**3**); $\delta(\text{O}=\text{CH}) = 5.2-5.4$ (**2**), 8.4 (**4o** bei 25 °C), $\delta(\text{PPh}_3) = 9-11$ (**2**), 18–20 (**3**); b) kristallographische Daten: **4b**: $a = 14.908(2)$, $b = 10.656(1)$, $c = 10.220(1)$ Å, $\alpha = 95.38(2)$, $\beta = 74.74(2)$, $\gamma = 93.64(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.84 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, 4508 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.0288$, $R_w = 0.0320$. – **4o**: $a = 11.780(2)$, $b = 14.691(3)$, $c = 11.035(2)$ Å, $\alpha = 101.84(1)$, $\beta = 111.38(1)$, $\gamma = 82.32(1)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, 3958 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.0491$, $R_w = 0.0599$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54893, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Organometallics* 8 (1989) 207.
- [7] N. Quirós Méndez, C. L. Mayne, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 12.
- [8] a) Die Tatsache, daß die σ -Isomere von **4** die langwelligere ν_{NO} -Bande aufweisen, deutet auf ein basischeres Metall-Zentrum in den σ -Komplexen hin. Dies belegt, daß σ -gebundene Aldehyde schwächere π -Säuren sind als π -gebundene. b) Weitere IR-Daten von Interesse ($\bar{\nu}$ [cm^{-1}]): **4o**, ν_{CO} 1555 m; **6o**, ν_{CO} 1686 m; **4i** dem Re-C-O-„Ring“ zugeordnete Absorptionen, 1258/1007/820 w (Zuordnung unter Verwendung des IR-Spektrums von ^{13}C **4i** und des entsprechenden PF_6^- -Salzes). Diese schwächeren Banden sind für Messungen der π/σ -Gleichgewichte ungeeignet.
- [9] a) Das IR-Spektrum einer Lösung, die sowohl den π -Formaldehyd-Komplex **2** mit $\text{R}=\text{H}$ als auch den σ -Aceton-Komplex **3** mit $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$ (jeweils 0.01 m in CH_2Cl_2) enthielt, wurde aufgezeichnet. Die Flächen der ν_{NO} -Banden (Ausschneiden/Wiegen) stimmten mit einem Fehler von 0.3% überein. Für ν_{NO} -Banden, die keine Basislinien-Auflösung zeigten, wurden zur Bestimmung der π/σ -Verhältnisse (Schema 1) nur die nichtüberlappenden Hälften einer jeden Bande ausgewertet. b) Wir ordnen jeder Zahl der π/σ -Verhältnisse in Schema 1 einen Fehler von ± 2 zu und gehen davon aus, daß der Anteil an σ -Isomer $< 4\%$ ist, wenn es nicht nachgewiesen werden konnte (**4a–c**, **2**).
- [10] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979, S. 10–23.
- [11] Eine interessante Konsequenz ist das fast gleichförmige Abnehmen der Wellenzahl der ν_{NO} -Absorption in der Reihe **4a–o** für beide Bindungsarten (π : $\bar{\nu} = 1745-1733 \text{ cm}^{-1}$; σ : $\bar{\nu} = 1701-1692 \text{ cm}^{-1}$).

Thermodynamisch kontrollierte enantiofaciale Selektivität bei der Bindung von Aldehyden an chirale Metallkomplex-Fragmente – der Mechanismus der Interkonversion diastereomerer π -Aldehyd-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-O}=\text{CHAr})]\text{BF}_4^{**}$

Von N. Quirós Méndez, Charles L. Mayne und J. A. Gladysz *

Eines der herausragendsten Themen der asymmetrischen Synthese und Trennung ist das Ereignis der „chiralen Erkennung“^[1]. Ein chiraler Rezeptor kann zum Beispiel selektiv enantiofacial an ein prochirales organisches Molekül, wie etwa einen Aldehyd oder ein monosubstituiertes Alken, binden, so daß überwiegend einer von zwei möglichen diastereomeren π -Komplexen gebildet wird. Um den Mechanismus der Enantioselektion vollständig nachzeichnen zu können, sind Daten zur kinetisch und zur thermodynamisch kontrollierten Bindungsselektivität des Substrats sowie Interkonversionsgeschwindigkeiten der Diastereomere erforderlich^[2]. In dieser Arbeit stellen wir die ersten thermodynamischen Daten für die enantiofaciale Selektivität bei der Bindung von Aldehyden an chirale Metall-Komplexfragmente sowie die Ergebnisse von 2D-NMR-Experimenten vor, die eine Interkonversion der entstandenen π -Diastereomere nach einem neuartigen intramolekularen Mechanismus zeigen. Die elektronischen Effekte, die sich aus diesen Daten ergeben, sind wahrscheinlich für asymmetrische Umwandlungen über Metall- π -Komplexe von breiterer Bedeutung.

IR-Spektren einer Lösung des *p*-Methoxybenzaldehyd-Komplexes **1f** zeigen, daß er als temperaturabhängige Mischung von π - und σ -Isomeren vorliegt^[3, 4].



a, Ar = C_6F_5 ; b, Ar = $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$; c, Ar = $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$; d, Ar = C_6H_5 ; e, Ar = $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; f, Ar = $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von **1f** untersucht. Obwohl einige Resonanzsignale in der Nähe des Lösungsmittel-Gefrierpunktes eine Verbreiterung zeigten, wurde in CD_2Cl_2 keine Aufspaltung von Signalen beobachtet ($^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$). ^{31}P -NMR-Spektren in tiefer schmelzendem CDCl_3 ergaben jedoch eine Aufspaltung des PPh_3 -Signals in drei Signale (Abb. 1; 136 K: $\delta = 22.8, 12.9, 9.4$; Flächenverhältnis 28:58:14). Aufgrund bekannter Daten^[3, 5] wurde das Tieffeldsignal dem σ -Isomer **III** (Schema 1) zugeordnet^[4a]. Die beiden Hochfeldsignale sind charakteristisch für π -Isomere und wurden deshalb den Diastereomeren mit den idealisierten Strukturen **I** und **II** (81:19) zugeordnet^[6]. Diese unterscheiden sich in der an das chirale Rhenium-Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ **2** gebundenen Seite des trigonalen Zentrums des Aldehyds.

[*] Prof. J. A. Gladysz, N. Quirós Méndez, Dr. C. L. Mayne
Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. Ar steht hier für Aryl-Substituenten.