

- [8] S. Bräse, J. Köbberling, D. Enders, M. Wang, R. Lazny, S. Brandtner, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2105–2108.
- [9] C. Colas, M. Goeldner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1357–1366.
- [10] R. Glaser, C. J. Horan, M. Lewis, H. Zollinger, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 902–913.
- [11] C. G. Swain, J. E. Sheats, K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 783–790.
- [12] R. A. Bartsch in *Crown Ethers and Analogs* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 505–517. Bei den [18]Krone-6-Komplexen konnten trotz hohes Überschusses des Kronenethers keine vollständigen Umsätze erreicht werden, da die Komplexbildungskonstante bedeutend kleiner als bei den entsprechenden Komplexen von [21]Krone-7 sind und der Kronenether wahrscheinlich bei der Aufarbeitung teilweise wieder vom Harz gewaschen wird.
- [13] M. L. Crossley, R. H. Kienle, C. H. Benbrook, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1400–1403. Es wird im Allgemeinen ein  $S_N1$ -artiger Mechanismus angenommen, obwohl auch Hinweise darauf vorliegen, dass in Gegenwart von Nucleophilen ein  $S_NAr$ -Mechanismus möglich ist.
- [14] Die experimentell bestimmte Beladung der Harze korreliert sehr gut mit der durch C,H,N-Elementaranalyse bestimmten.
- [15] K. J. Jensen, J. Alsina, M. F. Songster, J. Vagner, F. Albericio, G. Barany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5441–5452.
- [16] D. L. Flynn, R. V. Devraj, J. J. Parlow in *Solid-Phase Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Burgess), Wiley, New York, **2000**, S. 149–194.
- [17] V. Austel in *Combinatorial Chemistry* (Hrsg.: G. Jung), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 77–123.

## Effiziente enantioselektive Extraktion von Tris(diimin)ruthenium(II)-Komplexen durch chirale, lipophile TRISPHAT-Anionen\*\*

Jérôme Lacour,\* Catherine Goujon-Ginglinger, Sonya Torche-Haldimann und Jonathan J. Jodry

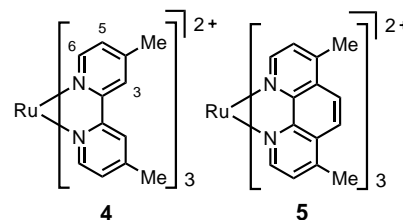
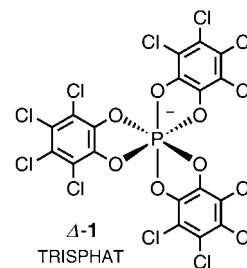
Chirale Tris(diimin)ruthenium(II)-Komplexe wurden wegen ihrer photochemischen, photophysikalischen und biologischen Eigenschaften intensiv untersucht.<sup>[1]</sup> Gewöhnlich werden die Komplexe racemisch hergestellt und anschließend in die  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Enantiomere getrennt. Herkömmlich werden chirale kationische Komplexe nach Überführen in die Diastereomeren, trennbaren Ionenpaare durch Umsetzen mit chiralen anionischen Reagentien getrennt. Durch selektive Kristallisationen<sup>[2]</sup> oder Ionenpaar-Chromatographie<sup>[3]</sup> können dann die Diastereomeren Salze getrennt werden. Wir berichten hier über eine neuartige enantioselektive Trennmethode, die auf der asymmetrischen Extraktion racemischer,

wasserlöslicher  $[\text{Ru}(\text{diimin})_3]\text{Cl}_2$ -Komplexe mit lipophilen Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v)(TRISPHAT)-Salzen beruht. Nach der Phasentrennung können die  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Enantiomere der Rutheniumkomplexe mit Selektivitäten von bis zu 49:1 erhalten werden.

Die Trennung racemischer Substrate durch bevorzugte Extraktion eines Enantiomers aus Wasser in ein mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel wurde intensiv untersucht.<sup>[4]</sup> Die Extraktion und die daraus resultierende Selektivität werden dadurch bedingt, dass in der organischen Phase ein Enantiomer des Substrates bevorzugt an ein selektierendes, chirales, lipophiles Reagens bindet. Die racemischen Substrate sind gewöhnlich Ammoniumsalze oder zwitterionische Aminosäuren.<sup>[5]</sup> Kronenether mit chiralen Fragmenten im Rückgrat oder in dessen Nähe werden üblicherweise verwendet, um die asymmetrische Diskriminierung zu unterstützen. Dabei wurden Selektivitäten von bis zu 99:1 erhalten.<sup>[5g]</sup> In neueren Untersuchungen wurden neuartige Moleküle zur Abtrennung genutzt, darunter Lanthanoid-tris( $\beta$ -diketonate) sowie polymere säulenförmige Aggregate aus Desoxyguanosin.<sup>[6]</sup> Für unsere Arbeit am bedeutendsten ist der Nachweis von Lindoy, Everett und Mitarbeitern, dass chirale Cobalt(III)-Aminokomplexe aus wässrigen Lösungen mit Diastereomerenverhältnissen (d.r.) von bis zu 2.6:1 mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert werden können, wenn Lasalocid A als chiraler Wirt verwendet wird.<sup>[7]</sup>

Wir beschrieben kürzlich die Synthese und Enantiomeren-trennung des TRISPHAT-Anions **1**,<sup>[8]</sup> das  $D_3$ -symmetrisch ist. Dieses Anion ist ein effizientes chirales NMR-Shift-Reagens sowie ein Chiralitätsinduzierendes Reagens für Eisen(II)-tris(diimin)-Komplexe.<sup>[8]</sup> Das  $\Delta$ -Enantiomer von **1** wird als Tri(*n*-butyl)ammoniumsalz **2**[ $\Delta$ -**1**] isoliert, das in reinem  $\text{CHCl}_3$  löslich ist. Das  $\Delta$ -Enantiomer von **1** erhält man als Cinchonidinsalz **3**[ $\Delta$ -**1**], das in polareren Lösungsmittelgemischen löslich ist (>7.5% DMSO in  $\text{CHCl}_3$ ). Bedeutender ist allerdings, dass das lipophile<sup>[9]</sup> TRISPHAT-Anion eine Affinität für organische Solventien auf diese Salze überträgt und – einmal gelöst – verteilen sich **2**[ $\Delta$ -**1**] und **3**[ $\Delta$ -**1**] nicht in wässrigen Phasen. Wir zogen daher die Verwendung der Anionen **1** als selektierende chirale Reagentien bei asymmetrischen Extraktionen chiraler Kationen in Betracht.

Wir wählten die Komplexe  $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_3]^{2+}$  **4** und  $[\text{Ru}(4,7\text{-Me}_2\text{phen})_3]^{2+}$  **5** (4,4'- $\text{Me}_2\text{bpy}$  = 4,4'-Dimethylbipyridin; 4,7- $\text{Me}_2\text{phen}$  = 4,7-Dimethylphenanthrolin) als chirale Substrate, da diese in Form der Dichloride in Wasser löslich sind. Die racemischen Salze **4**[ $\text{PF}_6$ ]<sub>2</sub> und **5**[ $\text{PF}_6$ ]<sub>2</sub> wurden in



[\*] Dr. J. Lacour, C. Goujon-Ginglinger, S. Torche-Haldimann, J. J. Jodry  
Département de Chimie Organique  
Université de Genève  
quai Ernest Ansermet 30, 1211 Genf 4 (Schweiz)  
Fax: (+41) 22-328-73-96  
E-mail: lacour@sc2a.unige.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken A. Pinto, J.-P. Saulnier, W. Kloeti und E. Sandmeyer für die Aufnahme der NMR- und MS-Spektren. TRISPHAT = Tris(tetrachlorbenzoldiolato)phosphat(v).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

einem Schritt aus  $[\text{Ru}(\text{dmsO})_4]\text{Cl}_2$  und dem entsprechenden Liganden (3 Äquiv.) hergestellt.<sup>[10]</sup> Bei Zugabe von Dowex 1X8 zu Lösungen von  $[\mathbf{4}][\text{PF}_6]_2$  und  $[\mathbf{5}][\text{PF}_6]_2$  in Wasser entstanden quantitativ die Dichloride  $[\mathbf{4}]\text{Cl}_2$  bzw.  $[\mathbf{5}]\text{Cl}_2$ . Zum Nachweis der einfachen und effizienten Extraktion der Kationen  $\mathbf{4}$  und  $\mathbf{5}$  mit dem TRISPHAT-Anion  $\mathbf{1}$  wurden Lösungen der Salze  $[\mathbf{2}][\mathbf{A-1}]$  in  $\text{CHCl}_3$  und  $[\mathbf{3}][\mathbf{A-1}]$  in  $\text{CHCl}_3$ , das 7.5–10 % DMSO enthielt, hergestellt ( $10^{-3}\text{ M}$ , 1 Äquiv.) und zu orangefarbenen, wässrigen Lösungen von racemischem  $[\mathbf{4}]\text{Cl}_2$  und  $[\mathbf{5}]\text{Cl}_2$  (1 Äquiv.) gegeben. Beim heftigen Rühren dieser zweiphasigen Mischungen färbten sich auch die organischen Phasen.<sup>[11]</sup> In mehreren Experimenten ließ sich zeigen, dass zehnminütiges Rühren zur vollständigen Extraktion ausreicht.

Die organischen und wässrigen Phasen wurden voneinander getrennt, im Vakuum eingengt und die erhaltenen orangefarbenen, festen Rückstände  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Rückstand der wässrigen Phasen enthielt die nicht extrahierten Chloridkomplexe sowie die aus der organischen Phase überführten Kationen  $\mathbf{2}$  und  $\mathbf{3}$ ;  $\mathbf{1}$  ließ sich in der wässrigen Phase auch nicht in Spuren nachweisen ( $^{31}\text{P}$ -NMR). Die Rückstände aus den organischen Phasen enthielten die extrahierten Rutheniumkomplexe  $\mathbf{4}$  und  $\mathbf{5}$  sowie das Gegenion  $\mathbf{1}$  ( $[\mathbf{4}][\mathbf{1}]_2$  und  $[\mathbf{5}][\mathbf{1}]_2$ ). Bei den mit dem Salz  $[\mathbf{2}][\mathbf{A-1}]$  durchgeführten Untersuchungen wiesen wir häufig Spuren des Kations  $\mathbf{2}$  (0–15 %) in der organischen Phase nach. Das Kation  $\mathbf{2}$  ist mit einem Chloridion assoziiert und ließ sich durch mehrmaliges Waschen der organischen Phase mit Wasser entfernen.

Die Selektivität der Extraktion ließ sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch einfach bestimmen. In der organischen Phase sind die mit den Kationen  $\mathbf{4}$  und  $\mathbf{5}$  assoziierten enantiomerenreinen Anionen  $\mathbf{A-1}$  und  $\mathbf{A-1}$  effiziente chirale NMR-Shift-Reagentien.<sup>[8a]</sup> Mit  $\mathbf{4}$  als Kation werden zwei Signalsätze erhalten, die dem  $\mathbf{A-}$  und dem  $\mathbf{A-}$ -Enantiomer entsprechen (Abbildung 1), und das Diastereomerenverhältnis d.r. von  $\geq 8.7:1$  wurde durch Integrieren der Signale bestimmt (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Mit  $\mathbf{5}$  als Kation konnten wir  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ein einziges Diastereomer nachweisen. Dem-

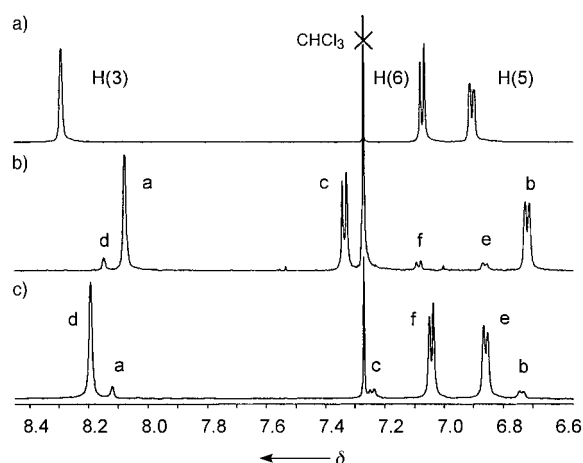


Abbildung 1. Extraktion von  $[\text{rac-4}]\text{Cl}_2$  mit  $[\mathbf{2}][\mathbf{A-1}]$ :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\delta = 8.45\text{--}6.6$ ;  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$  (20/80)) von a)  $[\text{rac-4}]\text{Cl}_2$ , b) der organischen Phase (d.r. = 8.7:1) und c) der wässrigen Phase mit 2.7 Äquiv.  $[\mathbf{2}][\mathbf{A-1}]$  (e.r. = 8.4:1). Die Signale a–c und d–f entsprechen den Protonen H(3), H(5) und H(6) der Verbindungen  $[\mathbf{A-4}][\mathbf{A-1}]_2$  bzw.  $[\mathbf{A-4}][\mathbf{A-1}]$ .

Tabelle 1. Ergebnisse der asymmetrischen Extraktion der Komplexe  $[\mathbf{4}]\text{Cl}_2$  und  $[\mathbf{5}]\text{Cl}_2$  durch  $[\mathbf{2}][\mathbf{A-1}]$  und  $[\mathbf{3}][\mathbf{A-1}]$ .

Nr.	Kation	S <sup>[a]</sup>	Ausb.-Extr. <sup>[b]</sup> [%]	Konfig. (Kat. <sub>org</sub> ) <sup>[c]</sup>	d.r. <sub>org</sub> <sup>[d]</sup>	Konfig. (Kat. <sub>aq</sub> ) <sup>[e]</sup>	e.r. <sub>aq</sub> <sup>[f]</sup>
1 <sup>[g]</sup>	<b>4</b>	$\mathbf{A}$	48	$\mathbf{A}$	8.7:1	$\mathbf{A}$	8.4:1
2 <sup>[h]</sup>	<b>4</b>	$\mathbf{A}$	46	$\mathbf{A}$	12.3:1	$\mathbf{A}$	–
3 <sup>[g]</sup>	<b>5</b>	$\mathbf{A}$	45	$\mathbf{A}$	> 49:1	$\mathbf{A}$	35:1
4 <sup>[i]</sup>	<b>5</b>	$\mathbf{A}$	48	$\mathbf{A}$	49:1	$\mathbf{A}$	–

[a] S = Konfiguration des Anions  $\mathbf{1}$  im verwendeten selektierenden chiralen Reagens. [b] Ausb.-Extr. = Extraktionsausbeute. [c] Konfig.(Kat.<sub>org</sub>) = Konfiguration des am häufigsten vorkommenden Enantiomers des Kations in der organischen Phase. [d] d.r.<sub>org</sub> = Diastereomerenverhältnis. [e] Konfig.(Kat.<sub>aq</sub>) = Konfiguration des am häufigsten vorkommenden Enantiomers des Kations in der wässrigen Phase. [f] e.r.<sub>aq</sub> = Enantiomerenverhältnis. [g] Organische Phase:  $\text{CHCl}_3$ , [h] Organische Phase: 7.5 % DMSO in  $\text{CHCl}_3$ , [i] Organische Phase: 10 % DMSO in  $\text{CHCl}_3$ .

nach ist die Diastereoselektivität der Extraktion mit  $\mathbf{5}$  ausgezeichnet (d.r.  $\geq 49:1$ ). Bei beiden mit den Kationen  $\mathbf{4}$  und  $\mathbf{5}$  vorgestellten Beispielen hängt die Diastereoselektivität im Wesentlichen nicht von der Quelle des TRISPHAT-Anions ab.

Die absoluten Konfigurationen der in die organischen Phasen extrahierten Komplexe  $\mathbf{4}$  und  $\mathbf{5}$  –  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{A}$  bei den Experimenten mit  $[\mathbf{2}][\mathbf{A-1}]$  bzw.  $[\mathbf{3}][\mathbf{A-1}]$  – wurden durch Messen des Circular Dichroismus (CD) in 1 % DMSO enthaltenden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen bestimmt.<sup>[3a, 12]</sup> Homochirale Diastereomere ( $[\mathbf{A}^+][\mathbf{A}^-]_2$  und  $[\mathbf{A}^+][\mathbf{A}^-]_2$ ) werden demnach bevorzugt extrahiert.<sup>[13]</sup> Die CD-Spektren der Salze  $[\mathbf{4}]\text{Cl}_2$  und  $[\mathbf{5}]\text{Cl}_2$ , die nach der Extraktion und der Phasentrennung in der wässrigen Phase verblieben, zeigten wie erwartet den umgekehrten Cotton-Effekt.

Bei den Extraktionen mit dem Salz  $[\mathbf{2}][\mathbf{A-1}]$  bestimmten wir auch die Enantiomerenreinheit der Komplexe  $[\mathbf{4}]\text{Cl}_2$  und  $[\mathbf{5}]\text{Cl}_2$ , die nach der Phasentrennung in der wässrigen Phase enthalten waren (Tabelle 1).<sup>[8a, 14]</sup> Es wurden Enantiomerenverhältnisse von 8.4:1 und 35:1 für  $[\mathbf{4}]\text{Cl}_2$  bzw.  $[\mathbf{5}]\text{Cl}_2$  bestimmt (Abbildung 1). Die Diastereomeren- und Enantiomerenverhältnisse sind demnach in der organischen und der wässrigen Phase nahezu gleich. Dies ist ein wichtiges Merkmal dieser Extraktionsmethode. Bei vielen asymmetrischen Extraktionen wird das racemische Substrat in Gegenwart des selektierenden chiralen Reagens im Überschuss verwendet (5- bis 35-fach). Die Enantiomerenreinheit des in der wässrigen Phase verbleibenden Substrats ist dabei gering, sogar dann, wenn die Diastereoselektivität der Extraktion sehr hoch ist.

## Experimentelles

Eine vollständige Beschreibung aller experimentellen Details findet sich in den Hintergrundinformationen.

Eine Lösung von  $[\mathbf{4}]\text{Cl}_2$  oder  $[\mathbf{5}]\text{Cl}_2$  (10  $\mu\text{mol}$ ) in Wasser (10 mL) wurde zu einer Lösung von  $[\text{nBu}_3\text{NH}][\mathbf{A-1}]$  (10  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  (10 mL) oder von  $[\text{Cinchonidin}][\mathbf{A-1}]$  (10  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3$ , das 7.5–10 % DMSO enthielt, gegeben.<sup>[15]</sup> Nach 10 min heftigen Rührens ließ man die Reaktionsmischung 5 min stehen. Die beiden Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), filtriert und im Vakuum zu einem orangefarbenen Feststoff eingengt. Die Diastereomerenreinheit dieses extrahierten Adduktes wurde direkt  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmt. Die wässrige Phase wurde im Vakuum eingengt und bei  $50^\circ\text{C}$  12 h getrocknet, wobei ein orangefarbener Feststoff anfiel. Bei den Untersuchungen mit

$[n\text{Bu}_3\text{NH}][\text{A-1}]$  wurde die Enantiomerenreinheit der Komplexe **[4]**Cl<sub>2</sub> und **[5]**Cl<sub>2</sub>, die in der wässrigen Phase verblieben waren, nach Zugabe des NMR-Shift-Reagens  $[n\text{Bu}_3\text{NH}][\text{A-1}]$  (2–3 Äquiv.) <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Eingegangen am 3. Februar,  
veränderte Fassung am 12. Mai 2000 [Z 14645]

- [1] a) A. von Zelewsky, P. Belser, P. Hayoz, R. Dux, X. Hua, A. Suckling, H. Stoeckli-Evans, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 75–85; b) J. K. Barton, *Science* **1986**, *233*, 727–734; c) J. K. Barton, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 563–564; d) I. Ortman, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 233–271.
- [2] a) F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, *J. Proc. R. Soc. N.S.W.* **1949**, *83*, 174–176; b) F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, *J. Proc. R. Soc. N.S.W.* **1949**, *83*, 170–173; c) R. D. Gillard, R. E. E. Hill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1217–1236; d) G. B. Porter, R. H. Sparks, *J. Photochem.* **1980**, *13*, 123–131.
- [3] a) T. J. Rutherford, P. A. Pellegrini, J. Aldrich-Wright, P. C. Junk, F. R. Keene, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1677–1688; b) B. T. Patterson, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 645–650; c) N. C. Fletcher, P. C. Junk, D. A. Reitsma, F. R. Keene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 133–138; d) T. J. Rutherford, M. G. Quagliotto, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3857–3858; e) F. R. Keene, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 121–159; f) J. Lacour, S. Torche-Haldimann, J. J. Jodry, C. Ginglinger, F. Favarger, *Chem. Commun.* **1998**, 1733–1734.
- [4] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 416–421.
- [5] a) E. B. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2692–2693; b) R. C. Helgeson, J. M. Timko, P. Moreau, S. C. Peacock, J. M. Mayer, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6762–6763; c) S. M. Peacock, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 282–285; d) J.-M. Lehn, J. Simon, A. Moradpour, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2407–2418; e) D. S. Lingenfelter, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 393–406; f) V. Prelog, Z. Stojanac, K. Kovacevic, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 377–384; g) A. Galán, D. Andreu, A. M. Echavarren, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1511–1512; h) K. Maruyama, H. Sohmiya, H. Tsukube, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 805–818; i) M. V. Martínez-Díaz, J. de Mendoza, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7669–7672; j) Y. Abe, Q. Wang, T. Shoji, S. Fukui, M. Suzuki, T. Kamiyama, M. Kobayashi, H. Nishizawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1996**, *44*, 1250–1251; k) A. Metzger, K. Gloe, H. Stephan, F. P. Schmidchen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2051–2055; l) H. Tsukube, J. Uenishi, T. Kanatani, H. Itoh, O. Yonemitsu, *Chem. Commun.* **1996**, 477–478; m) M. Nazhaoui, J. P. Joly, S. Kitane, M. Berrada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3845–3850.
- [6] a) H. Tsukube, S. Shinoda, J. Uenishi, T. Kanatani, H. Itoh, M. Shiode, T. Iwachido, O. Yonemitsu, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1585–1591; b) V. Andrisano, G. Gottarelli, S. Masiero, E. H. Heijne, S. Pieraccini, G. P. Spada, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2543–2544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2386–2388.
- [7] a) P. S. K. Chia, L. F. Lindoy, G. W. Walker, G. W. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2533–2537; b) P. S. K. Chia, L. F. Lindoy, G. W. Walker, G. W. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 521–526.
- [8] a) J. Lacour, C. Ginglinger, F. Favarger, S. Torche-Haldimann, *Chem. Commun.* **1997**, 2285–2286; b) C. Ginglinger, D. Jeannerat, J. Lacour, S. Jugé, J. Uziel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7495–7498; c) J. Lacour, J. J. Jodry, C. Ginglinger, S. Torche-Haldimann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2522–2524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2379–2380.
- [9] J. Lacour, S. Barchéath, J. J. Jodry, C. Ginglinger, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 567–570.
- [10] a) I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 204–209; b) L. F. Cooley, C. E. L. Headford, C. M. Elliot, D. F. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6673–6682.
- [11] Ohne TRISPHAT-Salze färbte sich die organische Phase nicht.
- [12] a) A. J. McCaffery, S. F. Mason, B. J. Norman, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1428–1441; b) M. Ziegler, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 257–300.
- [13] Chirale Diskriminierungen gibt es bei dreiblättrigen Propellermolekülen: a) J. Breu, K. J. Range, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 141–151;

b) J. Breu, C. R. A. Catlow, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4504–4510; c) H. Sato, A. Yamagishi, S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10933–10940; d) A. Yamagishi, Y. Goto, M. Taniguchi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1827–1832; e) I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1341–1350; f) J. Breu, A. J. Stoll, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1174–1177; g) J. Breu, P. Belser, H. Yersin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 858–861.

- [14] Bei den mit **[3]** durchgeführten Untersuchungen überlappen die Signale der Arenprotonen des Kations **3** mit den Signalen der  $[\text{Ru}(\text{diimin})_3]^{2+}$ -Ionen. Unsere Vorschrift zur NMR-spektroskopischen Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses durch Zugabe von **[2]** kann in diesem Fall nicht angewendet werden.
- [15] Die Lösungen von **[3]** werden durch Lösen des Salzes in DMSO und anschließendes Verdünnen mit CHCl<sub>3</sub> hergestellt.

## Stark-Feld-Eisen(II)-Komplex konvertiert durch Licht in einen langlebigen High-Spin-Zustand\*\*

Franz Renz,\* Hiroki Oshio, Vadim Ksenofontov,  
Markus Waldeck, Hartmut Spiering und  
Philipp Gülich\*

Oktaedrische Koordinationsverbindungen mit Metallen in d<sup>4</sup>- bis d<sup>7</sup>-Elektron-Konfigurationen lassen sich je nach Ligandenfeldstärke (LFS) in drei Klassen einteilen: 1. Low-Spin(LS)-Komplexe (hohe LFS), 2. High-Spin(HS)-Komplexe (niedrige LFS), und 3. Komplexe mit thermischem Spinübergang (mittlere LFS), wie im Falle von Fe<sup>II</sup>-Komplexen mit einem HS(<sup>5</sup>T<sub>2g</sub>) ↔ LS(<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>)-Übergang.<sup>[1]</sup>

Vor mehr als 10 Jahren wurde entdeckt, dass Eisen(II)-Spinübergangskomplexe nicht nur thermisch, sondern auch optisch vom LS- in den HS-Zustand (LIESST = Light-Induced Excited-Spin-State-Trapping<sup>[2, 1a]</sup>) und zurück (reverse LIESST<sup>[1a]</sup>) geschaltet werden können.

Low-Spin-Eisen(II)-Komplexe relaxieren nach Lichtanregung normalerweise innerhalb von Nanosekunden vom metastabilen HS-Zustand zurück in den LS-Zustand.<sup>[3]</sup> Im Folgenden berichten wir über einen unerwarteten Befund: Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin), eingelagert (in 2% Konzentration) in eine Gastmatrix der entsprechenden Manganverbindung  $[\text{Fe}_{0.02}\text{Mn}_{0.98}(\text{tpy})_2]$ -

[\*] Dr. F. Renz, Prof. Dr. P. Gülich, Dr. V. Ksenofontov, M. Waldeck, Dr. H. Spiering  
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie  
Universität Mainz  
Staudingerweg 9, 55099 Mainz (Deutschland)  
Fax: (+49) 6131-39-22990  
E-mail: Franz.Renz@uni-mainz.de, P.Guetlich@uni-mainz.de  
Prof. Dr. H. Oshio  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tohoku University  
Sendai 980-8578 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der EU (Projekt-Nr. ERB-FMRX-CT98-0199), vom Fonds der chemischen Industrie und von der Universität Mainz (MWFZ) unterstützt.