

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, 97 [1]

C₅H₅Fe(CO)(COMe)-Derivate von Glyphos und Diop

Optically Active Transition Metal Complexes, 97 [1]

C₅H₅Fe(CO)(COMe) Derivatives of Glyphos and Diop

Henri Brunner* und Rudolf Eder

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 579–586 (1990); eingegangen am 23. Oktober 1989

Optically Active Ligands, Optically Active Iron Complexes, Diastereomer Separation,
Configuration, Epimerization at the Iron Atom

The reaction of CpFe(CO)₂Me with (+)-Glyphos and (–)-Diop yields the monosubstitution products **1** and **2**, which consist of pairs of diastereomers, differing only in the Fe configuration. With (–)-Diop, additionally dinuclear complexes are formed in which Diop acts as a bridging ligand. The diastereomers can be separated by column chromatography. At higher temperatures the complexes epimerize in solution with respect to the Fe configuration. The formation of free phosphine and CpFe(CO)₂Me indicates a dissociative mechanism.

Einleitung

Die Einführung eines Phosphans in den Komplex CpFe(CO)₂Me verläuft unter Wanderung der Methylgruppe zum Kohlenstoffatom einer der beiden enantiotopen Carbonylgruppen. Dabei entstehen die Komplexfragmente CpFe(CO)(COMe), die mit einem optisch aktiven Phosphan die beiden diastereomeren Produkte (R)- bzw. (S)-CpFe(CO)(COMe)Phosphan ergeben. In der vorliegenden Arbeit werden als Phosphane (R)-(+)-Glyphos [2] und (R,R)-(–)-Diop [3] eingesetzt. Dabei entstehen als Produkte mit Glyphos die beiden diastereomeren Komplexe (R)- und (S)-CpFe(CO)(COMe)Glyphos **1a** und **1b**. Wirkt Diop als einzähniger Ligand, bilden sich die beiden Diastereomeren (R)- und (S)-CpFe(CO)(COMe)Diop **2a** und **2b**. Verbrückt Diop als zweizähniger Ligand zwei Eisenkomplexe, so resultieren die diastereomeren Zweikernkomplexe **3a**, **3b** und **3c** mit den Konfigurationen (R,R), (S,S) und (R,S) bezüglich des Zentralatoms [4]. Im folgenden werden nur die Konfigurationen der Eisenzentren angegeben, wobei von der Ligandensequenz Cp > P > C(CO) > C(COMe) ausgegangen wird [5, 6].

Darstellung, Diastereomerentrennung und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 1–3

Die Umsetzungen von CpFe(CO)₂Me mit den Phosphanen wurden mit konzentrierten Lösungen in THF/Acetonitril 1:2 oder in der Schmelze durchgeführt. Um die Bildung von CpFe(CO)(Me)Phosphan zu verhindern, wurde unter rigorosem Lichtausschluß gearbeitet [7]. Die Reaktionsgemische wurden mit Toluol/Ether über SiO₂ chromatographiert [4].

Zur Auftrennung in die Diastereomeren wurde an Merck-Lobar-Fertigsäulen mit angeschlossenem UV-Detektor chromatographiert. Da eine Trennung nach Durchlaufen eines Zwei-Säulen-Systems nicht zu erreichen war, wurden die Säulen hintereinandergeschaltet [8, 9]. Die Diastereomerentrennung von **1a/1b** und **2a/2b** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Reinheit der Diastereomeren **3** mußte wegen des Überlappens der ¹H-NMR-Signale anhand der ³¹P-NMR-Spektren überprüft werden.

Die (–)₅₈₉-drehenden Diastereomeren **1a**, **2a**, **3a** liefen jeweils schneller als die (+)₅₈₉-drehenden **1b**, **2b**, **3b**. Verbindung **3c** lief in Toluol/Diethylether-Gemischen schneller als **3a** und **3b** und war nach Durchlaufen von vier Säulen von diesen abgetrennt. **3b** konnte erst nach Chromatographie durch weitere vier Säulen von **3a** getrennt werden. Dabei reicherten sich die reinen Diastereomeren am Anfang und am Ende einer gemeinsamen Zone

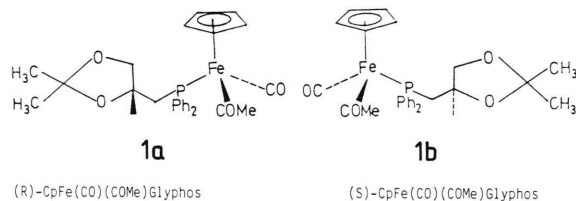
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Brunner.

an. Durch Schneiden in drei Teile wurden die beiden reinen Isomere sowie ein Gemisch erhalten, das einer weiteren Trennung unterworfen wurde.

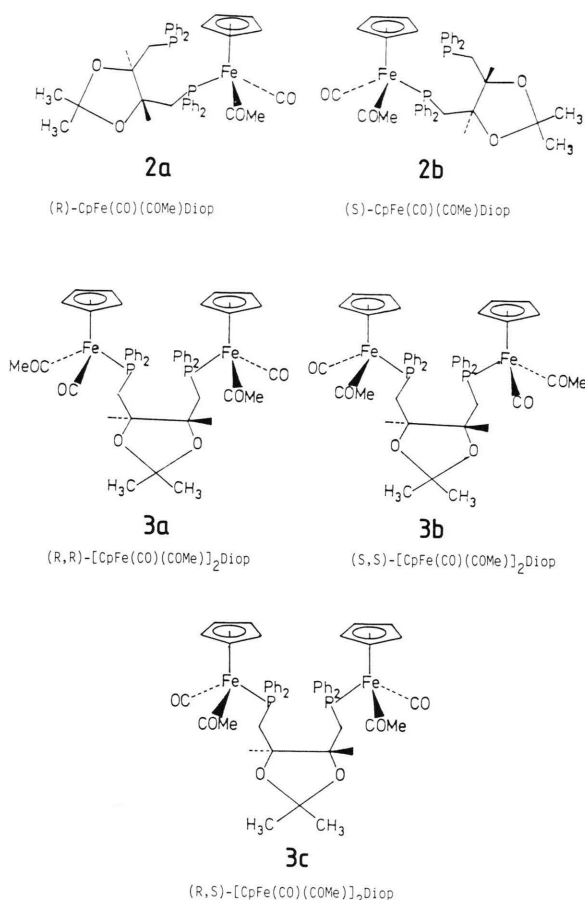
Die spektroskopischen und analytischen Daten der Komplexe **1–3** (Schema 1, 2) sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die IR-Spektren der Verbindungen **1–3** weisen Carbonylschwingungen bei 1930 und bei 1600 cm^{-1} auf. Die geringen Unterschiede in den Wellenzahlen aller Produkte deuten darauf hin, daß sich die Bindungseigenschaften der Phosphoratome auch dann nicht wesentlich ändern, wenn die einzählige zur verbrückenden Bindungsweise übergeht. Die Spektren aller Komplexe ähneln im Bereich niedriger Wellenzahlen denen der freien Phosphane [4].

In den Diop-Komplexen **2a**, **2b** und **3c** geht die im freien Liganden vorhandene Symmetrieachse verloren. Dies führt zur Inäquivalenz der Methyl-, Methylen- und Methinprotonen in den ^1H -NMR-Spektren (Tab. II). Aufgrund der C_2 -Symmetrie findet man für die Methylprotonen der Acetyl-



Schema 1.



Schema 2.

Tab. I. Farben, Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR-Spektren, Massenspektren und analytische Daten der Komplexe **1–3**.

Komplexe	Farbe	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C]	IR (Toluol) ν_{CO} [cm ⁻¹] CO COMe	MS-FD (Toluol) (m/z)	Summenformel Mol.-Gew.	Analysen [%] C H	Optische Drehung [α] _D ²⁰
1a	gelb	28	119–120	1920 1605	492(690)	C ₂₆ H ₂₉ FeO ₄ P 492,33	Gef. 62,24 6,06 Ber. 63,42 5,94	–113,9 ^a
1b	gelb	30	79–80	1924 1613	492 (690)	C ₂₆ H ₂₉ FeO ₄ P 492,33	Gef. 62,83 6,24 Ber. 63,42 5,94	+153,5 ^a
2a	gelborange	18	56–59 Zers. >181	1927 1592	690	C ₃₉ H ₄₀ FeO ₄ P ₂ 690,54	Gef. 67,57 6,02 Ber. 67,84 5,84	–76,0 ^b
2b	mattgelb	19	59–61 Zers. >183	1925 1592	690	C ₃₉ H ₄₀ FeO ₄ P ₂ 690,54	Gef. 67,81 5,91 Ber. 67,84 5,84	+78,0 ^b
3a	gelborange	5	147–150 Zers. >163	1927 1594	882	C ₄₇ H ₄₈ Fe ₂ O ₆ P ₂ 882,54	Gef. 63,75 5,53 Ber. 63,97 5,48	–101,9 ^b
3b	mattgelb	6	147–150 Zers. >163	1926 1594	882	C ₄₇ H ₄₈ Fe ₂ O ₆ P ₂ 882,54	Gef. 64,66 5,58 Ber. 63,97 5,48	+100,0 ^b
3c	gelborange	10	108–110 Zers. >168	1930 1597	882	C ₄₇ H ₄₈ Fe ₂ O ₆ P ₂ 882,54	Gef. 64,72 5,60 Ber. 63,97 5,48	+76,3 ^c

^a c = 1, Toluol; ^b c = 0,5, Benzol; ^c c = 0,25, Benzol.

	CH ₃ ^a	CH ₂ ^b	CH ^b	COMe ^a	C ₅ H ₅ ^c	C ₆ H ₅ ^b
Glyphos	1,25 1,40	2,30, 2,33 3,69, 3,71 ^d	4,17	—	—	7,00–7,11 7,34–7,44
Diop	1,33	2,40 ^c	4,14	—	—	7,00–7,12 7,37–7,50
1a	1,13 1,22	2,70–2,86 3,21, 3,59 ^d	4,12	2,63 (1,2)	4,19 7,52–7,61	7,03–7,06
1b	1,22 1,30	2,46, 3,05 3,00, 3,53 ^d	4,36	2,74 (1,3)	4,15 7,39–7,46	7,00–7,07 7,60–7,67
2a	1,20 1,24	2,32	3,85 4,24	2,71 ^c	4,28 (1,2)	6,97–7,13 7,17–7,51 7,66–7,74
2b	1,07 1,15	2,29–2,56	3,81 4,03	2,70 ^c	4,18 (1,3)	6,97–7,16 7,45–7,70
3a	1,23	^c	3,97	2,71 ^c	4,22 (1,3)	6,99–7,12 7,50–7,70
3b	1,00	^c	3,81	2,70	4,23 (1,2)	7,02–7,13 7,56–7,75
3c	1,09 1,14	2,68–2,97	3,76	2,64 2,77	4,10 (1,1) 4,24 (1,0)	6,97–7,10 7,45–7,52 7,52–7,62 7,62–7,85

Tab. II. ¹H-NMR-Daten von Glyphos, Diop und von den Eisen-Phosphan-Komplexen **1–3**. δ -Werte in ppm (Kopplungskonstanten ³J(P–C₅H₅) in Hz), Lösungsmittel Benzol-d₆, *i*-TMS.

^a Singulett; ^b Multiplett; ^c Dublett; ^d Protonen an C 3; ^e nicht zuzuordnen.

gruppen in **3a** und **3b** nur jeweils ein Signal, für **3c** hingegen zwei. Gleiches gilt für die C₅H₅ Signale. Die ³J(P–Cp)-Kopplungskonstanten betragen 1,0 bis 1,3 Hz [4].

Die chemischen Verschiebungen der freien Phosphorenden in den einkernigen Komplexen weisen im ³¹P-NMR-Spektrum nahezu keinen Unterschied zu freiem Diop auf. Die Koordinationsverschiebung der komplexgebundenen Phosphor-

Tab. III. ³¹P-NMR-Daten von Glyphos, Diop und von den Eisen-Phosphan-Komplexen **1–3**. δ -Werte in ppm, Lösungsmittel C₆H₆/C₆D₆ 3:1, Standard 85% H₃PO₄ (extern), Meßfrequenz 101 MHz.

	Chemische Verschiebung	Koordinationsverschiebung
Glyphos	–22,4	
Diop	–21,8	
1a	73,3	95,7
1b	72,3	94,7
2a	73,7, –21,8	95,5
2b	73,7, –21,5	95,5
3a	73,9	95,7
3b	73,7	95,5
3c	74,0, 73,4	95,8, 95,2

atome nach tiefem Feld ist mit 95,2 bis 95,8 ppm für alle koordinierten Phosphoratome relativ stabil [10, 11]. (R,S)-[CpFe(CO)(COMe)]₂Diop **3c** zeigt zwei ³¹P-NMR-Signale bei 73,4 und 74,0 ppm. Die am Metallatom gleichkonfigurierten (R,R)- und (S,S)-Verbindungen **3a** und **3b** mit C₂-Achse enthalten jeweils nur ein Signal bei 73,7 bzw. 73,9 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum.

Zur Durchführung der massenspektroskopischen Messungen durch Felddesorption wurden die Proben in Toluol gelöst. Bei geringer Fadenheizung bis ca. 10 mA zeigten sich für die Komplexe **1**, **2** bzw. **3** jeweils nur die Molekülpeaks bei *m/z* 492, 690 bzw. 882. Wurde die Stromstärke langsam erhöht, kam für **1a** und **1b** zum Molekülpeak M⁺ (100% rel. Int.) ein Peak bei 464 (2% rel. Int.) hinzu, entsprechend für **2a** und **2b** bei 662 (5% rel. Int.). Bei thermischer Belastung wird also zuerst ein CO-Molekül abgespalten. Erhöht man die Stromstärke weiter, tritt ein Peak bei 300 (2% rel. Int.) bzw. 498 (7% rel. Int.) für freies Glyphos bzw. Diop auf. Gleichzeitig entsteht bei **2a** und **2b** auf dem Faden [CpFe(CO)(COMe)]₂Diop (882, 11% rel. Int.), von dem wiederum ein Carbonyl abgespalten sein kann (854, 6% rel. Int.). Die

Zweikernkomplexe **3** zeigen ebenso zunächst neben dem Molekülpeak einen Peak für $(M^{+}-CO)$ bei 854 (11% rel. Int.). Bei Erhöhung der Stromstärke wird ein Eisenligand abgespalten. Als Folge treten die Peaks des Einkernkomplexes **2** bei 690 (46% rel. Int.) und 662 (2% rel. Int.) auf. Diop wurde nur zu einem geringen Anteil (2% rel. Int.) frei.

Chiroptische Eigenschaften, absolute Konfiguration und Konfigurationsstabilität der Komplexe 1–3

Die CD-Kurven der Diastereomeren **1a** und **1b**, **2a** und **2b** sowie **3a** und **3b** verlaufen nahezu spiegelbildlich (Abb. 1 und 2). Nur die Abweichungen in Lage und Intensität der Extrema und Nulldurchgänge sind auf Einflüsse der optisch aktiven Liganden zurückzuführen. Die Zweikernkomplexe **3a** und **3b** erreichen wegen der doppelten Anzahl an Metallzentren mehr als doppelt so große spezifische Elliptizitäten wie **2a** und **2b**.

Die absolute Konfiguration von $(+)_{{}_{578}}(S)\text{-CpFe(CO)(PPh}_3\text{)COMe}$ [12, 13] wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Mit dieser Verbindung stimmen die (+)-drehenden Ver-

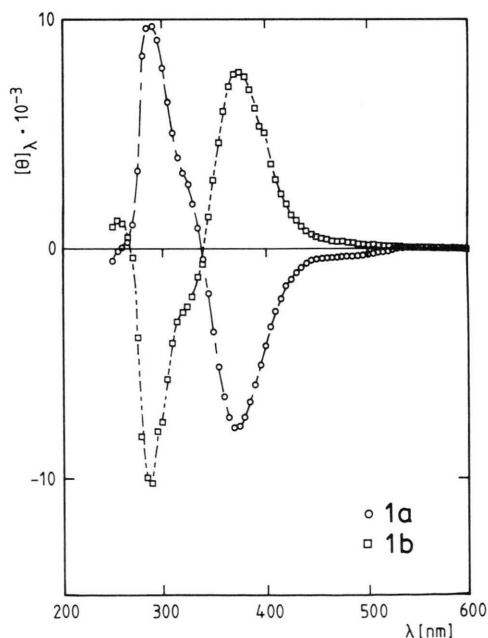


Abb. 1. CD-Spektren von $\text{CpFe(CO)(COMe)Glyphos}$ in Hexan; $c = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

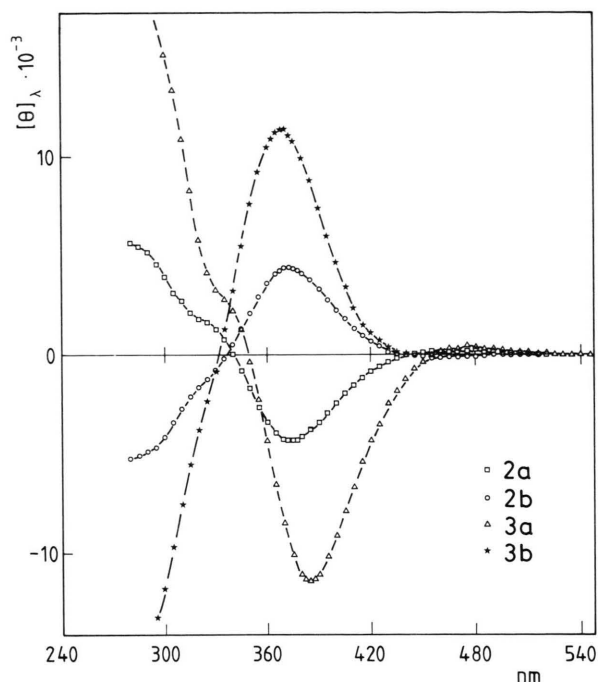


Abb. 2. CD-Spektren von $\text{CpFe(CO)(COMe)Diop}$ und $[\text{CpFe(CO)(COMe)}_2]\text{Diop}$ in Hexan; $c = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

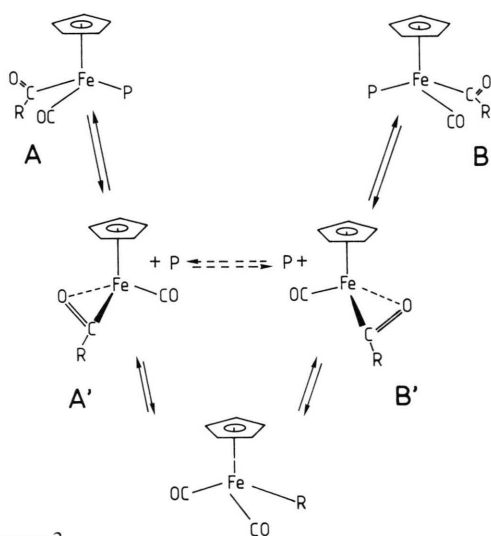
bindungen **1b**, **2b** und **3b** im Verlauf der CD-Kurven überein. Die Verbindungen $(+)_{{}_{589}}\text{-1}$, $(+)_{{}_{589}}\text{-2}$ bzw. $(+)_{{}_{589}}\text{-3}$ haben daher (S)- bzw. (S,S)-Konfiguration. Entsprechend haben $(-)_{{}_{589}}\text{-1}$ (**1a**), $(-)_{{}_{589}}\text{-2}$ (**2a**) bzw. $(-)_{{}_{589}}\text{-3}$ (**3a**) (R)- bzw. (R,R)-Konfiguration.

Die Komplexe **1a–3c** sind in festem Zustand konfigurationsstabil. In Lösung wandeln sie sich bei höheren Temperaturen in ihre Epimeren um. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt in unpolaren Solventien schneller als in polaren.

Mechanismen der Epimerisierung der Komplexe 1–3

Der Mechanismus der Epimerisierung von Verbindungen des Typs $\text{CpFe(CO)acyl-Phosphan}$ wurde bereits eingehend an Aminophosphan-Komplexen untersucht [7, 14, 15]. Danach wird in einem ersten Schritt von Diastereomer A der Phosphanrest P abgespalten (Schema 3). Es entsteht eine chirale Zwischenstufe A' [16–18], in der die freigewordene Koordinationsstelle durch das

Sauerstoffatom des Acetylrestes besetzt wird. Aus der Zwischenstufe entsteht das Umlagerungsprodukt $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$, das über die beiden möglichen enantiomeren Zwischenstufen A' und B' mit freiem Phosphan P entweder zurück zu A oder zu dessen Epimeren B reagieren kann. Durch Rotation der Acetylgruppe kann sich A' direkt in B' umwandeln [15, 19]. Da die Reaktion $\text{A}' \rightarrow \text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ viel schneller ist als die Umlagerung $\text{A}' \rightarrow \text{B}'$, wird zu Beginn der Gleichgewichtseinstellung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ schneller gebildet als B.



Schema 3.

Die Epimerisierung von **1a** und **1b** sollte analog Schema 3 erfolgen. In den Komplexen **2a** und **2b** ist Diop nur über ein Phosphoratom an das Eisenzentrum gebunden. Sie besitzen daher im Gegensatz zu den bisher untersuchten Verbindungen einen freien Phosphanrest, der zur intramolekularen Koordination befähigt ist. Daraus ergeben sich mehrere mögliche Varianten für die Epimerisierung.

Intermolekularer assoziativer Mechanismus: Das freie Phosphanende eines Moleküls **2a** greift in einem Rückseitenangriff ein zweites Molekül **2a** an, aus dem gleichzeitig Diop freigesetzt wird. Unter Inversion der Konfiguration entsteht dabei aus (R)-**2a** der Zweikernkomplex (R,S)-**3c**. Die Geschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration an freien Phosphangruppen. Läuft die Epimerisierung nach diesem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ab, sollte sie für **2a** schneller sein als für **1a**. Das zuerst entste-

hende Produkt sollte **3c** sein. Erst in den Folgeschritten sollte es zur Gleichgewichtseinstellung mit den Komplexen **2b**, **3a** und **3b** kommen.

Intermolekularer dissoziativer Mechanismus: Der in Schema 3 diskutierte Mechanismus ist für die Komplexe **2** durch folgende Besonderheiten gekennzeichnet. Die aus **2a** entstehende Zwischenstufe A' kann von einem weiteren Molekül **2a** abgefangen werden. Daher entsteht neben $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ als erstes Epimerisierungsprodukt der Zweikernkomplex **3a**. Zudem kann freigesetztes Diop mit zwei Molekülen A' ebenfalls **3a** ergeben. Es sollte also zu Beginn der Epimerisierung **3a** schneller gebildet werden als **2b**, **3b** und **3c**.

Intramolekulare Mechanismen: Das freie Phosphanende in den einkernigen Komplexen **2a** und **2b** kann am Eisenzentrum angreifen. Durch einen Übergang der η^5 - in eine η^3 - oder η^1 -Bindung des Cp-Rings könnte eine 20-Elektronen-Spezies vermieden werden. Die Wiederabspaltung eines Phosphanendes führt zur Epimerisierung. Eine Reaktion nach diesem Mechanismus sollte unabhängig von der Phosphankonzentration sein und keine Zweikernkomplexe ergeben. Eine Epimerisierung ausgehend von den Komplexen **1** und **3** nach diesen Mechanismen dürfte nicht eintreten. Ein ebenfalls denkbarer intramolekularer Mechanismus über einen quadratisch planaren Übergangszustand dürfte ebenfalls nicht zur Bildung von zweikernigen Komplexen führen.

Epimerisierung der $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})$ Phosphan-Komplexe **1–3**

Die Einstellung der Diastereomerengleichgewichte der Komplexe **1–3** erfolgt in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. **1a** ist bei Stehenlassen in Benzol bereits nach ein paar Tagen merklich epimerisiert, **3a** in Aceton- d_6 nach einer Woche. In Methanol lagern sich die Komplexe bei Raumtemperatur erst nach längerer Zeit um.

Zur experimentellen Bestätigung der diskutierten Mechanismen wurden kinetische Untersuchungen bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Als Ausgangsstoffe wurden die reinen Diastereomeren **1a**, **1b**, **2a**, **2b** und **3a** eingesetzt. Gemessen wurde die Konzentrationsabnahme der Ausgangsmaterialien mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie. Besonders geeignet sind die Cp- und Acetylsignale sowie die Methylsignale im Ketalring der Phosphane. Die Verhältnisse der Peakflächen wurden

durch Integration und Planimetrie bestimmt. Da die Cp-Signale in Benzol- d_6 und Toluol- d_8 nahe beieinanderlagen, wurde für einen Großteil der Messungen Methanol- d_4 verwendet. Die kinetischen Messungen wurden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt.

Epimerisierung von (–)-CpFe(CO)(COMe)Glyphos **1a**: Eine Lösung von **1a** in Methanol- d_4 wurde eingefroren, und das NMR-Röhrchen wurde vor dem Verschließen evakuiert. Die Konzentration betrug 0,9 mol/l. Nach der Aufnahme des Startspektrums bei 250 MHz wurde die Probe im Thermostaten auf 113 °C erhitzt. Nach der Entnahme aus dem Thermostaten wurde das Röhrchen sofort abgekühlt. Zur Auswertung wurden die Cp- und die Acetyl-Signale herangezogen.

Abb. 3 zeigt die Abnahme von **1a**, die in den ersten zwei Stunden relativ langsam verläuft. Bereits nach 25 Minuten sind die Signale bei 1,25 und 1,33 ppm für die Methylgruppen von freiem Glyphos vorhanden, des weiteren die Singulets bei 0,11 und 4,83 ppm von CpFe(CO) $_2$ Me. Die Zunahme dieser Signale erfolgt schnell. Nach ca. 12 Stunden ist die Gleichgewichtskonzentration von 48% **1a** erreicht. Der Phosphanligand wird demnach in einem frühen Reaktionsschritt abgespalten. Gleichzeitig entsteht CpFe(CO) $_2$ Me. Beide Befunde sprechen für den dissoziativen Mechanismus (Schema 3). Der langsame Beginn der Epimerisierung relativ zur Entstehung von CpFe(CO) $_2$ Me zeigt, daß auch hier die direkte Umwandlung von A' nach B' durch Rotation der Acetylgruppe eine untergeordnete Rolle spielt.

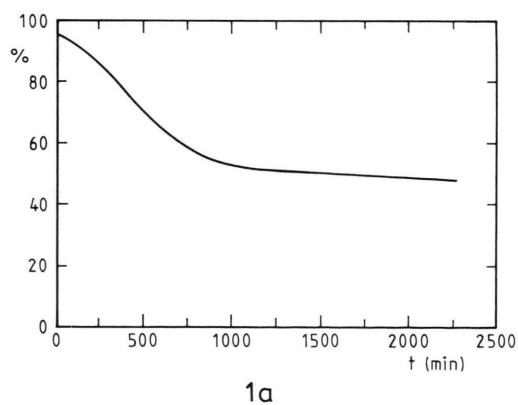


Abb. 3. Abnahme von **1a** in Pentan [**1a**/(**1a** + **1b** + CpFe(CO) $_2$ Me)]. Konzentration 0,9 mol·l $^{-1}$ in Methanol- d_4 bei 113 °C.

Bei der Epimerisierung von **2a**, die wie für **1a** durchgeführt wurde, entstanden neben **2b** auch die Zweikernkomplexe **3a–3c**. Die Abnahme von **2a** verlief schneller als die von **1a** (Abb. 4). Die Überlagerung der Cp-Signale der verschiedenen Isomeren ließ die Konzentrationsbestimmung nur bis zu 770 Minuten zu.

Wie die Signale bei 1,25 und 1,36 zeigen, wird Diop aus **2a** ebenso früh freigesetzt wie Glyphos aus **1a**. Die maximale Konzentration beträgt ca. 35% und wird nach ca. 10 Stunden erreicht. CpFe(CO) $_2$ Me entsteht nur noch in einer Konzentration von 5%, da es sich außer mit **2a** und **2b** auch noch mit **3a–3c** im Gleichgewicht befindet.

Zu Beginn der Epimerisierung von **2a** wächst das Cp-Signal von **3a** bei 4,40 ppm schnell im Vergleich zu den Cp-Signalen von **3b**, **3c** und **2b**. Nach 140 Minuten ist der Anteil von **3a** mit 6,3% fast ebenso groß wie der von **2b**, **3b** und **3c** mit zusammen 8,6%. Nach 770 Minuten stehen 32,2% der Komplexe **2b**, **3b** und **3c** dagegen nur noch 11,9% von **3a** gegenüber.

Die Epimerisierung des Eisenkomplexes **2a** mit monodental gebundenem Diop scheint damit demselben Mechanismus zu folgen wie die der CpFe(CO)(COCH $_3$)-Monophosphan-Komplexe (Schema 3). Dabei wird aus **2a** zuerst der Dihapto-komplex A' ebenfalls mit der Konfiguration R gebildet, der sich zu CpFe(CO) $_2$ Me umlagern oder mit freigesetztem Diop rekombinieren kann.

Da das in **2a** enthaltene Diop über das freie Phosphanende ebenfalls mit A' reagieren kann, entsteht zunächst der Zweikernkomplex **3a** mit

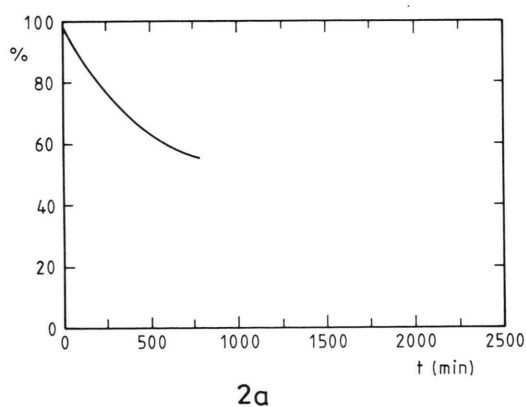


Abb. 4. Abnahme von **2a** in Pentan [**2a**/(**2a** + **2b** + **3a** + **3b** + **3c** + CpFe(CO) $_2$ Me)]. Konzentration 0,9 mol·l $^{-1}$ in Methanol- d_4 bei 113 °C.

der Konfiguration (R,R) an den Eisenzentren, dessen Bildung durch die hohe Konzentration von **2a** begünstigt ist. Die Gleichgewichtseinstellung mit den S-konfigurierten Produkten erfolgt über $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ und **B'**.

Für intramolekulare Mechanismen und für die assoziative Variante, bei der ein Molekül **2a** mit dem freien Phosphanende ein zweites Molekül **2a** nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus angreift, fehlen experimentelle Hinweise. Bei der assoziativen Variante sollte der zunächst gebildete Zweikernkomplex **3c** die Konfiguration (R,S) haben, was nicht der Beobachtung entspricht.

Experimenteller Teil

*Darstellung und Diastereomerentrennung von $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})\text{Glyphos}$ **1a** und **1b***

1,18 g (3,92 mmol) (+)-Glyphos und 0,80 g (4,16 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ werden ohne Lösungsmittel unter Rühren 20 h auf 75 °C erhitzt. Zur Abtrennung von Nebenprodukten wird mit Toluol/Ether 2:1 über Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 1,12 g (58%). Die Diastereomere **1a** und **1b** werden über Merck-Lobar-Fertigsäulen (Typ B) mit Toluol/Ether 13:1 bei 15 °C getrennt (Druck 2,0 bar). Nach Durchlaufen eines Sechssäulensystems erhält man zwei Zonen, die miteinander verbunden sind. Die erste Zone enthält (R)-(-)- $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})\text{Glyphos}$ **1a**, die zweite (S)-(+)- $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})\text{Glyphos}$ **1b**. Das Verbindungsstück zwischen den beiden Zonen wird herausgeschnitten und einer weiteren Chromatographie unterzogen. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die Produkte mit Pentan ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Sie lösen sich gut in Toluol, Aceton, Methanol, weniger gut in Pentan. Spektroskopische und analytische Daten siehe Tab. I.

*Darstellung der Eisen-Diop-Komplexe **2** und **3***

410 mg (0,82 mmol) (-)-Diop und 156 mg (0,81 mmol) $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ werden in 0,5 ml THF und 0,3 ml Acetonitril bei 74 °C 18 h gerührt, wobei sich die Farbe von gelbbraun nach rotorange verändert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird über Kieselgel mit Toluol/Ether 5:1 chromatographiert (Säule 80×3 cm). Nach einer schwachen Zone von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ wird zuerst die orange Zone der Einkernkomplexe **2a, b** auf-

gefangen, gefolgt von der ebenfalls orangen Zone der Zweikernkomplexe **3a–c**. Das Lösungsmittel wird abgezogen, wobei jeweils ein tieforangefarbenes Öl zurückbleibt. Ausbeute: $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})\text{Diop}$ **2a, b**: 252 mg (46%); $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})]_2\text{Diop}$ **3a–c**: 143 mg (40%).

*Trennung von $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})\text{Diop}$ **2a** und **2b***

Der Rückstand der Zone der Einkernkomplexe **2a, b** aus der Vorchromatographie wird in 5 ml Toluol/Ether 20:1 aufgenommen und bei 15 °C über Merck-Lobar-Fertigsäulen chromatographiert (Druck 2,0 bar). Die Auftrennung in zwei orange Zonen ist nach dem Durchlauf durch vier Säulen vollständig. Das (-)-(R)-Diastereomere **2a** ist das schneller laufende. Die beiden Zonen werden vom Lösungsmittel befreit. Die Produkte werden in wenig Ether aufgenommen und durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Durch Stehenlassen bei -30 °C wird die Fällung vervollständigt. Es wird abfiltriert und mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Zur Reinigung wird aus Pentan umkristallisiert. Die Verbindungen lösen sich gut in Toluol, Aceton, Methanol, weniger gut in Pentan. Spektroskopische und analytische Daten siehe Tab. I.

*Trennung von $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})]_2\text{Diop}$ **3a, 3b** und **3c***

Die Zone der Zweikernkomplexe **3a–c** aus der Vorchromatographie wird über Merck-Lobar-Fertigsäulen mit Toluol/Ether 8:1 bei 10 °C chromatographiert (Druck 2,3 bar). Nach Durchlauf durch vier Säulen ist die Zone vollständig in zwei orange Zonen getrennt. Die erste, die das (R,S)-Diastereomere **3c** enthält, wird abgetrennt. Die zweite wird über weitere vier Säulen geschickt. Da die Auftrennung nicht vollständig ist, wird in drei Bereiche geschnitten, in deren erstem und drittem die (-)-(R,R)- bzw. (+)-(S,S)-Diastereomeren **3a** und **3b** in reiner Form vorliegen. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die Diastereomeren aus Ether/Pentan ausgefällt. Umkristallisation aus Pentan ergibt die reinen Produkte. Die Verbindungen lösen sich gut in Toluol, Aceton, Methanol, weniger gut in Pentan. Spektroskopische und analytische Daten siehe Tab. I.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] 96. Mitteilung: H. Brunner, K. Fisch, P. G. Jones und J. Salbeck, *Angew. Chem.* **101**, 1558 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1521 (1989).
- [2] H. Brunner und H. Leyrer, *J. Organomet. Chem.* **334**, 369 (1987).
- [3] H. B. Kagan und T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6429 (1972).
- [4] R. Eder, Dissertation, Universität Regensburg (1989).
- [5] C. Leconte, Y. Dusauroy, J. Portas, J. Tirouflet und A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **73**, 67 (1974).
- [6] K. Stanley und M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6598 (1975).
- [7] H. Brunner und H. Vogt, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1231 (1978).
- [8] H. Brunner und J. Doppelberger, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **84**, 923 (1975).
- [9] H. Brunner und J. Doppelberger, *Chem. Ber.* **111**, 673 (1978).
- [10] P. E. Carrou, *Chem. Rev.* **81**, 229 (1981).
- [11] P. S. Pregosin und R. W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphorus Complexes, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York (1979).
- [12] S. G. Davies, J. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, J. C. Walker, C. Bourne, R. J. Jones und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 607.
- [13] I. Bernal, H. Brunner und M. Muschiol, *Inorg. Chim. Acta* **142**, 235 (1988).
- [14] H. Brunner und H. Vogt, *J. Organomet. Chem.* **191**, 181 (1980).
- [15] H. Brunner und H. Vogt, *Chem. Ber.* **114**, 2186 (1981).
- [16] I. S. Butler, F. Basolo und R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **6**, 2074 (1967).
- [17] M. Green und D. J. Westlake, *J. Chem. Soc.* **1971**, 367.
- [18] K. Nicholas, S. Raghu und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **78**, 133 (1974).
- [19] G. Erker und F. Rosenfeldt, *Angew. Chem.* **90**, 640 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 605 (1978).