

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, LI¹⁾

P-Liganden als optisch aktive Hilfsstoffe in den Komplexen $C_5H_5M(CO)(NO)L$, $M = Cr, Mo, W$

Henri Brunner* und Johann Doppelberger

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 4. Mai 1977

Fünf neue optisch aktive Liganden des Typs $PR_2(NR'R'')$ und $PR_2(OR')$ mit chiralen C-Atomen im Substituenten R' (**1a, c, d, 2, 5**) wurden synthetisiert. Die neuen Liganden L sowie fünf bekannte P-Verbindungen ähnlichen Aufbaus (**1b, 3, 4, 6, 7**) wurden mit den prochiralen Komplexen $C_5H_5M(CO)_2(NO)$, $M = Cr, Mo, W$, zu den Monosubstitutionsprodukten $C_5H_5M(CO)(NO)L$ umgesetzt, in denen das Metallatom ein Asymmetriezentrum darstellt. Untersuchungen über die optische Induktion bei der Bildung der diastereomeren Komplexe $C_5H_5M(CO)(NO)L$, ihre ¹H-NMR-Unterscheidbarkeit und ihre Trennbarkeit durch präparative Flüssigkeitschromatographie sowie fraktionierte Kristallisation demonstrieren die Anwendbarkeit der eingesetzten zehn Liganden als optisch aktive Hilfsstoffe bei der Darstellung und Racematspaltung chiraler Metallkomplexe.

Optically Active Transition Metal Complexes, LI¹⁾

P-Ligands as Optically Active Resolving Agents in the Complexes $C_5H_5M(CO)(NO)L$, $M = Cr, Mo, W$

Five new optically active ligands of the type $PR_2(NR'R'')$ and $PR_2(OR')$ with chiral C-atoms in the substituents R' (**1a, c, d, 2, 5**) were synthesized. These new ligands L as well as five known P-compounds of similar composition (**1b, 3, 4, 6, 7**) react with the prochiral complexes $C_5H_5M(CO)_2(NO)$, $M = Cr, Mo, W$, to give the monosubstitution products $C_5H_5M(CO)(NO)L$, in which the metal atom represents an asymmetric center. Investigations on the optical induction in the formation of the diastereoisomeric complexes $C_5H_5M(CO)(NO)L$, their ¹H NMR differentiability, and their separability by preparative liquid chromatography and fractional crystallisation show the applicability of the ten ligands used for the preparation and resolution of chiral metal complexes.

Einleitung

Zur Darstellung optisch aktiver metallorganischer Komplexe der Übergangselemente wurde bisher eine Reihe einzähniger und zweizähniger optisch aktiver Hilfsliganden mit wechselndem Erfolg eingesetzt. Während sich in einigen Fällen die gebildeten Diastereomerenpaare durch fraktionierte Kristallisation, durch Extraktion oder durch Chromato-

¹⁾ L. Mitteil.: H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber. 111, 379 (1978).

graphie in ihre reinen Komponenten spalten ließen, gelang in anderen Fällen auch bei wiederholter Anwendung der Trennoperationen nur eine Anreicherung der einzelnen Diastereomeren in verschiedenen Fraktionen^{2,3)}. Für die Verfolgung der Diastereomeren-trennung erwiesen sich Unterschiede in den ¹H-NMR-Spektren der Diastereomeren von großem Vorteil. Besonders bewährt hatte sich bei diesen Versuchen (*S*)-(C₆H₅)₂PN-CH₃CH(CH₃)(C₆H₅)⁴⁻⁷⁾. Da sich phosphorhaltige Liganden in viele Übergangsmetall-Verbindungen einführen lassen, wurden weitere optisch aktive P-Liganden des Typs PR₂(NR'R'') und PR₂(OR') synthetisiert und zusammen mit einigen literaturbekannten optisch aktiven P-Verbindungen bezüglich folgender Kriterien auf ihre Eignung als optisch aktive Hilfsliganden untersucht:

1. leichte Zugänglichkeit größerer Mengen in optisch reiner Form,
2. Ausmaß der optischen Induktion bei der Darstellung diastereomerer Metall-Komplexe ausgehend von prochiralen Vorstufen,
3. ¹H-NMR-spektroskopische Unterscheidbarkeit der diastereomeren Metall-Komplexe,
4. Trennbarkeit der diastereomeren Metall-Komplexe durch fraktionierte Kristallisation bzw. präparative Flüssigkeitschromatographie.

Phosphine mit dem Chiralitätszentrum am Phosphor sind schwer optisch rein darzustellen⁸⁾. Außerdem besteht die Gefahr, daß sie bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen racemisieren. Es wurden deshalb in der vorliegenden Arbeit nur optisch aktive Phosphine synthetisiert und zu diastereomeren Übergangsmetallphosphin-Komplexen umgesetzt, die das optisch aktive Zentrum nicht am Phosphoratom selbst sondern am Kohlenstoffatom in Phosphorsubstituenten tragen.

Darstellung, Eigenschaften und Spektren der optisch aktiven P-haltigen Liganden

Als optisch aktive Hilfsliganden zur Diastereomeren-trennung wurden in der vorliegenden Arbeit die neuen Verbindungen **1a**, **c**, **d**, **2** und **5**, deren Synthese im experimentellen Teil beschrieben ist⁹⁾, und die literaturbekannten Verbindungen **1b**⁴⁾, **3**¹⁰⁾, **4**¹¹⁾, **6**¹²⁾ und **7**¹³⁾ eingesetzt.

Die Aminophosphine **1a**, **c**, **d** und **2** ergeben einfach zu interpretierende ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1).

²⁾ H. Brunner, Ann. N. Y. Acad. Sci. **239**, 213 (1974).

³⁾ H. Brunner, Top. Curr. Chem. **56**, 67 (1975).

⁴⁾ H. Brunner und W. Rambold, Angew. Chem. **85**, 1118 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1013 (1973).

⁵⁾ H. Brunner und J. Doppelberger, Bull. Soc. Chim. Belg. **84**, 923 (1975).

⁶⁾ H. Brunner und F. Rackl, J. Organomet. Chem. **118**, C19 (1976).

⁷⁾ H. Brunner und W. Steger, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1493 (1976).

⁸⁾ K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7012 (1969).

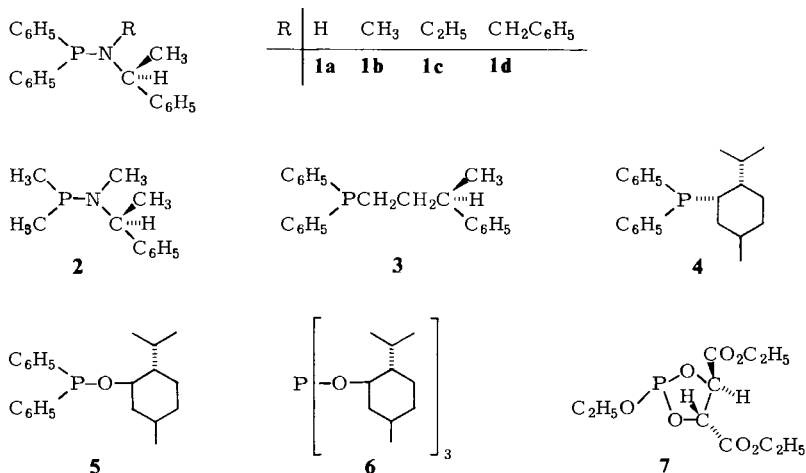
⁹⁾ J. Doppelberger, Dissertation, Univ. Regensburg 1977.

¹⁰⁾ J. D. Morrison und R. E. Burnett, Abstracts 159th ACS National Meeting, Organic Division paper 85, Houston 1970.

¹¹⁾ J. D. Morrison und W. F. Masler, J. Org. Chem. **39**, 270 (1974).

¹²⁾ T. Milobedzki und J. H. Kolutowska, Roczn. Chem. **6**, 67 [Chem. Zentralbl. **1926/II**, 2898].

¹³⁾ N. A. Makarova, L. I. Gurarii, E. T. Mukmenev und B. A. Arbuzov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1973**, 653 [Chem. Abstr. **79**, 53239t (1973)].



Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Parameter^{a, b)} von **1a**, **c**, **d** und **2**: Multiplizitäten^{c)}, τ -Werte (i-TMS), Kopplungskonstanten in Hz

Verb.	Lösungsmittel	C_6H_5	CH	NH, NCH_2	NCH_2CH_3	CHCH_3	PCH_3
1a	C_2Cl_4	$^m 2.93$	$^m 5.78$	$^m 7.90$		$28.62 (6.8^d)$	
1c	CDCl_3	$^m 2.83$	$^m 5.55$	$^m 7.06$	$39.31 (7.0^e)$	$28.35 (7.0^d)$	
1d	CDCl_3	$^m 2.85$	$^m 5.87$	$^m 5.95$		$28.34 (7.5^d)$	
2	CDCl_3	12.85	$^m 5.71$	$27.80 (4.0^e)$		$28.57 (7.0^d)$	$29.00 (6.0^f)$

a) Varian Spektrometer T 60.

b) Integrale stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein.

c) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten; m = Multipllett.

d) J_{CHCH_3} .

e) $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$.

f) J_{PCH_3} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** in $[\text{D}_6]$ Aceton zeigt drei Signalgruppen. Bei $\tau = 2.60$ liegt der Schwerpunkt der aromatischen Protonen, bei $\tau = 6.26$ findet sich das breite Signal für das OCH-Proton. Die übrigen Menthylprotonen erscheinen ab $\tau = 7.70$ in einer sehr breiten Signalgruppe, an die sich bei $\tau = 9.11 - 9.40$ vier besser aufgelöste und intensivere Signale anschließen, die den Methylgruppen zuzuordnen sind.

In den Massenspektren aller neu dargestellten Phosphine tritt der Molekülpeak mit schwacher Intensität auf⁹⁾ (Tab. 2–4).

Die bei Verbindung **1b** gefundene 1,3-Phenylwanderung, die bei $m/e = 262$ einen Peak für Triphenylphosphin verursacht⁵⁾, ist auch in den Aminophosphinen **1a**, **c**, **d** zu beobachten. Für **1a** findet man den zugehörigen metastabilen Peak bei $m/e = 225.06$. Auch **2** fragmentiert unter Phenylwanderung, wie aus dem bei $m/e = 138$ auftretenden $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Peak zu ersehen ist (Tab. 3).

Tab. 2. Auszüge aus den Massenspektren^{a-e)} von **1a**, **c**, **d**, **1-1a**, **1-1c** und **1-1d**: *m/e*-Werte (% rel. Int.)

Zuordnung	1a R = H	1-1a	1c R = C₂H₅	1-1c	1d R = CH₂C₆H₅	1-1d
[M] ⁺	—	526 (21)	—	554 (23)	—	616 (4)
[M - CO] ⁺	—	498 (100)	—	526 (100)	—	588 (37)
[M - CO - NO] ⁺	—	468 (22)	—	496 (15)	—	558 (4)
[M - CO - CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)] ⁺	—	393 (55)	—	421 (7)	—	—
[C ₅ H ₅ Mo(NO)PH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	379 (44)	—	379 (44)	—	379 (100)
[L] ⁺	305 (5)	305 (2)	333 (3)	333 (5)	395 (9)	395 (14)
[L - CH ₃ CHNR] ⁺	262 (7)	—	262 (13)	—	262 (36)	—
[(C ₆ H ₅) ₂ PNR] ⁺	200 (14)	—	228 (7)	—	290 (17)	—
[(C ₆ H ₅) ₂ PNCH ₃] ⁺	—	—	214 (14)	—	214 (41)	—
[CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)NHR] ⁺	—	—	—	—	211 (7)	—
[C ₆ H ₅ CHNCH(CH ₃)(C ₆ H ₅)] ⁺	—	—	—	—	209 (55)	—
[C ₆ H ₅ CHNHR] ⁺	106 (100)	—	134 (46)	—	196 (83)	—
[(C ₆ H ₅) ₂ P] ⁺	185 (3)	185 (4)	185 (27)	185 (7)	185 (65)	185 (51)
[(C ₆ H ₅) ₂ P] ⁺	183 (8)	183 (11)	183 (28)	183 (12)	183 (63)	183 (72)
[C ₆ H ₅ PH] ⁺	—	—	109 (25)	—	109 (23)	—
[C ₆ H ₅ P] ⁺	—	—	108 (33)	—	108 (26)	—
[C ₆ H ₅ CH(CH ₃)] ⁺	105 (8)	105 (11)	105 (100)	105 (17)	105 (100)	105 (17)

a) Massenspektrometer CH5 Varian MAT, 70 eV, Direktteilchensystem.

b) [M]⁺ = Molekül-Ion, [L]⁺ = Ion des Phosphinliganden.c) Isotopenkorrigiert; bezogen auf ⁹⁸Mo.

Tab. 3. Auszüge aus den Massenspektren^{a-e)} von **1b**, **1-1b**, **2-1b**, **3-1b**, **2** und **1-2**; *m/e*-Werte (% rel. Int.)

Zuordnung	1b	1-1b	2-1b	3-1b	2	1-2
[M] ⁺	—	540 (18)	494 (13)	626 (100)	—	416 (38)
[M - CO] ⁺	—	512 (58)	466 (96)	598 (26)	—	388 (100)
[M - CO - CH ₃] ⁺	—	—	—	583 (5)	—	—
[M - CO - C ₂ H ₅ N] ⁺	—	—	—	—	—	373 (4)
[M - CO - NO] ⁺	—	482 (15)	436 (69)	568 (6)	—	358 (23)
[M - CO - CH ₃ NCH(CH ₃) ⁺	—	455 (2)	—	—	—	331 (26)
[M - CO - CH(CH ₃)(C ₆ H ₅) ⁺	—	—	—	483 (15)	—	—
[M - CO - C ₆ H ₅] ⁺	—	435 (2)	—	—	—	—
[C ₅ H ₈ M*(NO)PH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	379 (23)	333 (4)	465 (5)	—	—
[C ₅ H ₈ M*(NO)PH(C ₆ H ₄) ₂] ⁺	—	377 (27)	331 (24)	463 (12)	—	—
[C ₅ H ₈ M*P(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	348 (62)	—	434 (14)	—	—
[M - CO - PH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	—	—	412 (38)	—	—
[M - CO - (CH ₃) ₂ PH] ⁺	—	—	—	—	—	326 (42)
[L] ⁺	319 (72)	319 (3)	319 (25)	319 (4)	195 (1)	—
[P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺	262 (100)	262 (10)	262 (100)	262 (19)	—	—
[C ₆ H ₅ PNCH ₃] ⁺	214 (82)	214 (13)	214 (45)	214 (10)	—	—
[C ₆ H ₅) ₂ PNH ₂] ⁺	—	—	—	201 (7)	—	—
[P(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	185 (20)	185 (28)	185 (9)	185 (4)	—	—
[P(C ₆ H ₄) ₂] ⁺	183 (43)	183 (43)	183 (35)	183 (11)	—	—
[C ₆ H ₅ CH(CH ₃)NCH ₃] ⁺	120 (96)	—	134 (47)	134 (13)	—	—
[P(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅) ⁺	—	—	—	—	138 (2)	—
[L - PC ₂ H ₅] ⁺	—	—	—	—	135 (6)	—
[L - PC ₃ H ₆] ⁺	—	—	—	—	134 (5)	—
[C ₆ H ₅ CHNH(CH ₃) ⁺	—	—	—	—	120 (100)	—
[C ₆ H ₅ PH] ⁺	109 (52)	109 (42)	—	109 (10)	—	—
[C ₆ H ₅ CHCH ₃] ⁺	105 (97)	105 (100)	—	105 (17)	—	—
[C ₆ H ₅ CH ₂] ⁺	91 (30)	—	91 (65)	91 (15)	—	—

a) Massenspektrometer CH5 Varian MAT 70 eV. Direktinlaßsystem.

b) [M]⁺ = Molekül-Ion, [L]⁺ = Ion des Phosphinliganden, M* = Cr, Mo bzw. W.c) Isotopenkorrigiert, bezogen auf ⁵²Cr, ⁹⁸Mo bzw. ¹⁸⁴W.

Tab. 4. Auszüge aus den Massenspektren^{a-c)} von 1-3, 1-4, 5, 1-5, 1-6 und 1-7: *m/e*-Werte (% rel. Int.)

Zuordnung	1-3	1-4	5	1-5	1-6	1-7
[M] ⁺	539 (14)	545 (14)	—	561 (11)	717 (47)	501 (12)
[M - CO] ⁺	511 (100)	517 (100)	—	533 (18)	689 (77)	473 (100)
[M - OC ₂ H ₅] ⁺	—	—	—	—	—	456 (6)
[M - CO - NO] ⁺	481 (15)	487 (7)	—	—	659 (1)	443 (12)
[M - CO ₂ H ₅] ⁺	—	—	—	—	—	428 (6)
[C ₃ H ₅ Mo(NO)PH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	379 (7)	379 (59)	—	395 (100)	551 (57)	—
[C ₃ H ₅ MoPH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	349 (7)	349 (93)	—	365 (19)	—	—
[L] ⁺	318 (2)	324 (60)	340 (2)	—	—	280 (20)
[L - C ₄ H ₉] ⁺	—	—	283 (4)	—	—	—
[L - C ₁₀ H ₁₇] ⁺	—	—	203 (100)	203 (40)	—	—
[L - C ₁₀ H ₁₈] ⁺	—	—	202 (92)	202 (37)	—	—
[M - CO - C ₁₀ H ₁₈ - PH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	—	—	—	487 (9)	—
[M - CO - 2C ₁₀ H ₁₈] ⁺	—	—	—	—	413 (67)	—
[M - CO - 2C ₁₀ H ₁₈ - PH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	—	—	—	349 (66)	—
[M - CO - 3C ₁₀ H ₁₈] ⁺	—	—	—	—	275 (63)	—
[M - CO - 3C ₁₀ H ₁₈ - H ₂ O] ⁺	—	—	—	—	257 (100)	—
[C ₃ H ₅ Mo(NO)PH ₆] ⁺	—	—	—	—	226 (60)	—
[M - CO - 3C ₁₀ H ₁₈ - PH(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	—	—	—	193 (30)	—
[P(C ₆ H ₅) ₂] ⁺	—	—	185 (6)	—	—	—
[P(C ₆ H ₄) ₂] ⁺	—	—	183 (13)	—	—	—
[C ₁₀ H ₁₉ O] ⁺	—	—	155 (27)	—	—	—
[C ₁₀ H ₁₈] ⁺	—	—	138 (18)	—	—	—

a) Massenspektrometer CH5 Varian MAT, 70 eV, Direktinlaßsystem.

b) [M]⁺ = Molekül-Ion, [L]⁺ = Ion des Phosphinliganden.c) Isotopenkorrigiert; bezogen auf ⁹⁸Mo.

Tab. 5. Spezifische Drehwerte^{a)} der Liganden **1a** – **7**

Verb.	Konz. (mg/ml) Lösungsmittel	$[\alpha]_{365}^{25}$	$[\alpha]_{436}^{25}$	$[\alpha]_{546}^{25}$	$[\alpha]_{578}^{25}$	$[\alpha]_{589}^{25}$
1a	85; Benzol	-1.7°	-6.5°	-5.3°	-5.0°	-
1b ^{d)}	15; CH ₂ Cl ₂	+340°	+156°	+72°	+64°	+57°
1c	110; Benzol	-373°	-195°	-99°	-85°	-
1d	35; Benzol	-287°	-144°	-72°	-61°	-60°
2 ^{b)}	in Substanz	+68°	+26°	+10°	+8°	-
3	35; Benzol	+52°	+16°	+5°	+4°	-
4 ^{c)}	50; CH ₂ Cl ₂	+381°	+267°	+213°	+116°	+96°
5	75; Benzol	-170°	-115°	-70°	-62°	-
6	75; Benzol	-90°	-61°	-38°	-33°	-
7	110; Benzol	-214°	-132°	-76°	-67°	-

^{a)} Perkin-Elmer-Polarimeter 141 M und 241.

^{b)} Zur Berechnung von α wurde die Dichte $d = 1$ angenommen.

^{c)} Lit.: $[\alpha]_{589}^{25} = 94.4^{\circ}$ ¹¹⁾.

Tab. 6. Spezifische Drehwerte ($1 - 5 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen in Benzol) der verschiedenen Fraktionen bei der Diastereomerentrennung von **1-1a**–**1-7** und **3-1b** durch Flüssigkeitschromatographie (Diastereomerenverhältnis = Intensität der C₅H₅-Signale bei tiefem/hohem Feld). Polarimeter Perkin-Elmer 141 M und 241

Verb.	λ [nm]	$[\alpha]_{\lambda}^{25}$ der Fraktionen			
		F 1	F 2	F 3	F 4
1-1a	546	-730°			+430°
	365	+1510°			-1500°
		(1 C ₅ H ₅ -Signal)		(83:17)	
1-1b	546	-470°			+400°
	365	+1970°			-2750°
		(1 C ₅ H ₅ -Signal)		(85:15)	
1-1c	546	-570°	-260°	+85°	+270°
	365	+2040°	+520°	-1275°	-2085°
		(2:98)	(34:66)	(63:37)	(84:16)
1-1d	546	-530°			+340°
	365	+1515°			-1785°
		(1 C ₅ H ₅ -Signal)		(15:85)	
1-3	546	-535°			+400°
	365	+1225°			-1115°
		(3:97)		(89:11)	
1-4	578	+680°	+395°	+105°	-90°
	365	-1310°	-765°	-285°	+165°
		(94:6)	(73:27)	(51:49)	(36:64)
1-5	546	+330°	+225°	-115°	-395°
	436	-940°	-780°	-135°	+410°
1-6	546	+350°		-290°	-685°
	436	-985°		-285°	+320°
1-7	546	+425°			-465°
	436	-1855°			+1660°
3-1b	546	-200°			+140°
	365	+2280°			-2790°
		(5:95)			

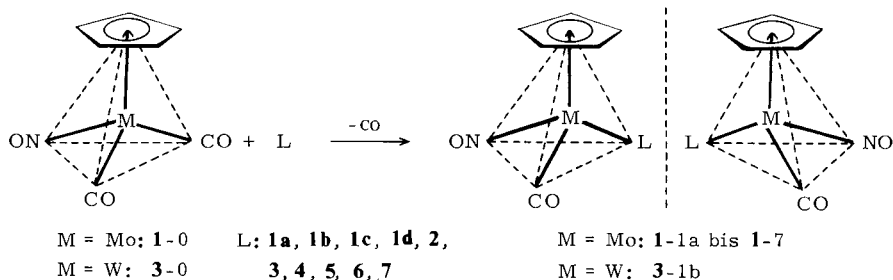
(S)-(-)-1-Phenylethylamin dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Aminophosphine **1a–d** und **2** sowie der als Zwischenprodukte benötigten sekundären Amine $\text{HN}(\text{R})\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$. Da bei sämtlichen Umsetzungen (Darstellung der Säureamide und Azomethine, Reduktion mit LiAlH_4 und Reaktion mit PR_2Cl , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) das asymmetrische Kohlenstoffatom im (S)-1-Phenylethyl-Rest nicht beteiligt ist und auch Racemisierung ausgeschlossen werden kann^{14,15}, sind die Aminophosphine **1a–d** optisch rein (Tab. 5).

Alle sekundären Amine $\text{HN}(\text{R})\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, haben wie (S)-(-)-1-Phenylethylamin negative Drehwerte. Auffällig ist der beobachtete Gang in den Drehwerten der Aminophosphine **1a–d** (Tab. 5). Die Veränderung der Reste **R** bewirkt, daß die Methylverbindung **1b** stark positiv dreht und die Ethyl- und Benzylverbindung **1c** und **1d** stark negativ drehen, während **1a** nur geringe Drehwerte aufweist. Demgegenüber liegen die Drehwerte der optisch reinen Mo-Komplexe **1-1a–1-1d** alle in derselben Größenordnung (Tab. 6).

Darstellung und Diastereomerentrennung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$

Triphenylphosphin substituiert in $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ (**1-0**) eine CO-Gruppe unter Bildung des monosubstituierten Enantiomerenpaares $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{16,17}. Ähnlich wie bei der Reaktion von **1-0** mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sind bei der Umsetzung von **1-0** und **3-0** mit den Liganden **1a–7** nach Schema (1) Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute stark konzentrationsabhängig¹⁸. Die Reaktion ohne Lösungsmittel in der Schmelze erwies sich als am günstigsten. Dabei waren die benötigten Reaktionstemperaturen um so

Schema (1)



höher, je größer die Substituenten **R** der Aminophosphine **1a–d** waren. Die Komplexe liegen nach der Säulenchromatographie an Kieselgel analysenrein vor. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sehr gut löslich. In festem Zustand sind die Verbindungen **1-1b, 1-1c, 1-2, 1-3, 1-4, 1-6** und **3-1b** luftstabil, die Komplexe **1-1a, 1-1d** und **1-5** sowie das bei Raumtemperatur ölige **1-7** etwas luftempfindlich. In Lösung werden alle Komplexe durch Luftsauerstoff zersetzt.

¹⁴ D. E. Wolf, W. H. Jones, J. Valiant und K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2820 (1950).

¹⁵ S. Schnell und P. Karrer, Helv. Chim. Acta **38**, 2036 (1955).

¹⁶ H. Brunner, J. Organomet. Chem. **16**, 119 (1969).

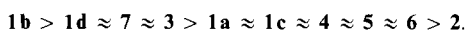
¹⁷ H. Behrens und H. Schindler, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1110 (1968).

¹⁸ D. E. Morris und F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2536 (1968).

$C_5H_5Cr(CO)_2NO$ (**2-0**) reagiert thermisch mit Triphenylphosphin nur unter extremen Bedingungen zum Monosubstitutionsprodukt, das in präparativen Ausbeuten nur photochemisch erhalten werden kann¹⁶⁾. Nebenreaktionen lassen sich vermeiden, wenn man **2-0** zunächst unter Bestrahlung mit Cycloocten zum Komplex $C_5H_5Cr(CO)(NO)C_8H_{14}$ ¹⁹⁾ umsetzt, der dann in einer Dunkelreaktion bei Raumtemperatur in 40% Ausbeute unter Bildung von **2-1b** reagiert. **2-1b** ist in festem Zustand etwas, in Lösung extrem luftempfindlich.

Die nach Schema (1) erhaltenen Komplexe **1-1a** – **1-7**, **2-1b** und **3-1b** bilden Diastereomerenpaare, deren Komponenten sich nur in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden. Um die Verwendbarkeit der Phosphine **1a** – **7** als Hilfsliganden zur Darstellung optisch aktiver Metall-Komplexe zu überprüfen, wurden die Mo-Komplexe **1-1a** – **1-7** unter vergleichbaren Bedingungen durch präparative Flüssigkeitschromatographie unter Druck und durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

Die bei langsamer Chromatographie von **1-1b** an Kieselgel mit Hexan/Benzol zu beobachtende Trennung (Anreicherung von (–)-**1-1b** am Anfang und von (+)-**1-1b** am Ende der langgezogenen roten Zone) läßt sich bei Chromatographie an 3 hintereinandergeschalteten Merck-Lobar-Fertigsäulen so verbessern, daß (–)-**1-1b** und (+)-**1-1b** in Form von aufeinanderfolgenden Zonen eluiert werden⁵⁾. Ebenso tritt bei den Komplexen **1-1d**, **1-7** und **1-3** eine Auftrennung in zwei orange-farbene bis rote Zonen ein, wobei jedoch die Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten der Diastereomeren in der Reihenfolge **1-1b** > **1-1d** > **1-7** > **1-3** abnehmen. Die Zonen der übrigen Komplexe, mit Ausnahme von **1-2**, ziehen sich bei der Chromatographie ohne sichtbare Auftrennung lang auseinander. Sie werden in vier gleich große Fraktionen unterteilt. Die erste und die letzte Fraktion enthalten jeweils das schneller bzw. langsamer wandernde Diastereomere in stark angereicherter Form. Bei der Chromatographie des Komplexes **1-2** findet keine Trennung der Diastereomeren statt. Tab. 6 enthält die spezifischen Drehwerte der einzelnen Fraktionen, in denen das Verhältnis der Diastereomeren soweit möglich durch ¹H-NMR-Integration bestimmt wurde. Für die Diastereomerentrennung der Komplexe **1-1a** – **1-7** durch präparative Flüssigkeitschromatographie unter Druck kann man also folgende Reihe abnehmender Trennwirkung für die Liganden **1a** – **7** aufstellen:



Tab. 7. Spezifische Drehwerte ($1-5 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen in Benzol) der durch Kristallisation erhaltenen Fraktionen von **1-1b**, **1-1c**, **1-2** und **3-1b** (Diastereomerenverhältnis = Intensität der C_5H_5 -Signale bei tiefem/hohem Feld). Polarimeter Perkin-Elmer 141 M und 241

λ [nm]	Verb.	$[\alpha]_D^{25}$	Verb.	$[\alpha]_D^{25}$
546	(–)- 1-1b	–570°	(+)- 1-1b	+420°
365	(1 C_5H_5 -Signal)	+2420°		–2730°
546	(–)- 1-1c	–665°	(+)- 1-1c	+170°
365	(1 C_5H_5 -Signal)	+2540°		–1680°
546	(–)- 1-2	–840°	(–)- 3-1b	–210°
365	(9:91)	+260°	(4:96)	+2280°

Die schwerlöslichen (–)-Komponenten der Komplexe **1-1b** und **1-1c** lassen sich durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol oder Toluol/Pentan optisch rein darstellen. Bei zweifacher Kristallisation des chromatographisch nicht trennbaren Diastereo-

¹⁹⁾ M. Herberhold und H. Alt, J. Organomet. Chem. **42**, 407 (1972).

merenpaares (+)-1-2/(-)-1-2 aus Hexan reichert sich das (-)-Isomere in der schwerlöslichen Fraktion gegenüber dem (+)-Isomeren im Verhältnis 91:9 an. Auch bei Komplex 1-6 ist bei Kristallisation aus Aceton eine Trennung zu beobachten. Die Ergebnisse der Diastereomeren-trennung durch fraktionierte Kristallisation sind in Tab. 7 zusammengestellt. Wegen der bei jedem Trennschritt auftretenden Substanzverluste ist die fraktionierte Kristallisation der chromatographischen Trennung deutlich unterlegen.

Auch der W-Komplex 3-1b läßt sich durch Flüssigkeitschromatographie und durch fraktionierte Kristallisation in die (+)- und (-)-Komponenten spalten (Tab. 6, 7).

Spektren der Komplexe $C_5H_5M(CO)(NO)L$

Für alle Komplexe liegen in den IR-Spektren die $\nu_{C=O}$ -Schwingungen im Bereich $1900 - 1925\text{ cm}^{-1}$ und die $\nu_{N=O}$ -Schwingungen im Bereich $1610 - 1640\text{ cm}^{-1}$, bis auf 1-7, dessen $\nu_{C=O}$ -Schwingung von 1940 cm^{-1} das gegenüber den anderen Liganden niedrigere σ -Donor/ π -Akzeptor-Vermögen von 7 anzeigt.

Die Massenspektren aller untersuchten Komplexe enthalten das Molekül-Ion mit schwacher Intensität (Tab. 2–4). Charakteristische Peaks entstehen durch sukzessive Abspaltung der Carbonyl-, Nitrosyl- und Phosphinliganden. Bei den Aminophosphin-komplexen 1-1a – 1-1d, 2-1b und 3-1b tritt wie bei den freien Liganden der durch 1,3-Phenylwanderung im Liganden verursachte Peak von Triphenylphosphin bei $m/e = 262$ auf. Die leichte Abspaltung von Menthen erklärt die geringe thermische Beständigkeit des Komplexes 1-5.

In Abb. 1 sind die CD-Spektren der (-)-Isomeren der Komplexe 1-1a – 1-1d und 1-3 dargestellt, während in Abb. 2 die CD-Spektren der (+)- und (-)-Isomeren der Komplexe 1-5 – 1-7 einander gegenübergestellt sind. Dabei zeigt Abb. 2, daß die beiden Komponenten eines Diastereomerenpaares, die sich nur in der Konfiguration am Metallatom unter-

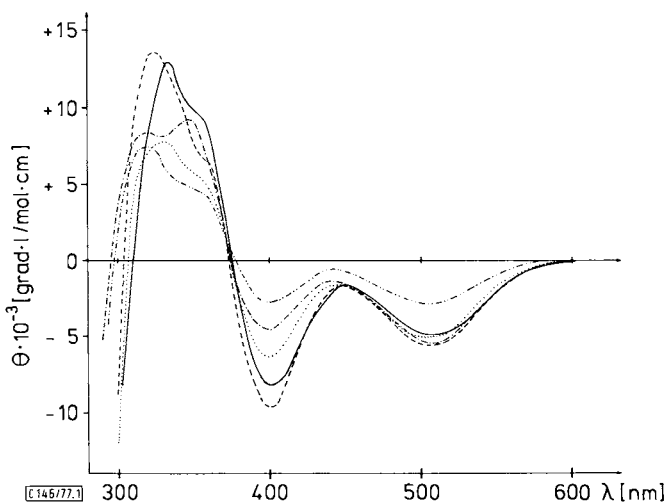


Abb. 1. CD-Spektren der (-)₅₇₈-drehenden Diastereomeren von: 1-1a = ······; 1-1b = ———; 1-1c = - - - -; 1-1d = ······; 1-3 = ——— (2 · 5 · 10⁻³ M Lösungen in Benzol); Gerät Roussel-Jouan-Dichrographie CD 185

scheiden, nahezu spiegelbildliche CD-Spektren aufweisen, da die optische Aktivität dieser Verbindungen in erster Linie vom Metallchromophor bestimmt wird²⁰⁾. Dies gilt auch für die nicht abgebildeten CD-Spektren der (+)-Isomeren von 1-1a–1-1d und 1-3 sowie für die (+)- und (–)-Komponenten der Komplexe 1-2 und 1-4⁹⁾. Charakteristisch für alle Spektren ist die erste langwellige Bande bei etwa 500 nm.

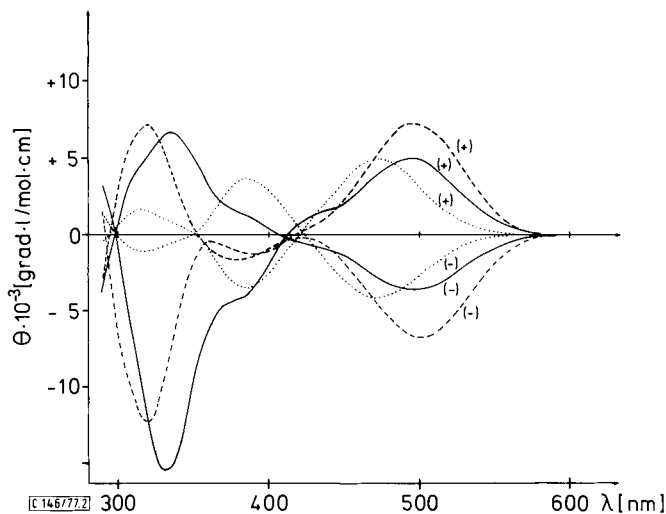


Abb. 2. CD-Spektren von: (+)- und (–)-1-5 = ———; (+)- und (–)-1-6 = - - - - ;
(+)- und (–)-1-7 = ······ (2–5 · 10⁻³ M Lösung in Benzol);
Gerät Roussel-Jouan-Dichrographe CD 185

Die (+)- und (–)-Komponenten aller Diastereomerenpaare 1-1a–1-7, 2-1b und 3-1b unterscheiden sich in ihren ¹H-NMR-Spektren, insbesondere im Lösungsmittel [D₆]-Aceton (Tab. 8 und 9). In allen Komplexen besitzt die Kopplungskonstante $J_{P-C_5H_5}$ Werte zwischen 0.4 und 1.3 Hz. Diese Kopplungskonstanten beweisen, daß die Aminophosphine in den Komplexen über das P-Atom und nicht über das N-Atom ans Metall gebunden sind.

Unterscheiden sich die Komponenten eines Diastereomerenpaares in ihren ¹H-NMR-Spektren, so ist die Ermittlung des Diastereomerenverhältnisses und damit die Verfolgung der Diastereomerenentrennung und die Bestimmung der optischen Reinheit dann möglich, wenn die Unterschiede in der chemischen Verschiebung für eine ¹H-NMR-Integration ausreichen. Die Aufspaltungen der diastereomeren Komponenten in den C₅H₅-Signalen aller Komplexe liegen zwischen 0 und 0.1 ppm. Dieser geringe Unterschied in der chemischen Verschiebung, verbunden mit der durch die P-Kopplung bedingten Dublett-Struktur, ermöglicht nur eine relativ ungenaue Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses. Weiter auseinander liegen die Signale der Komplexe mit den Aminophosphinen 1b und 1c. Im Komplex 1-1b sind die Diastereomeren-Dubletts der C-Methylgruppe um 0.17 ppm voneinander getrennt. Noch günstiger liegen die Verhältnisse bei Komplex 1-1c, in dem sich die Triplets der NCH₂CH₃-Protonen um 0.62 ppm unterscheiden. Die Methylgruppen des Menthylrestes in den Komplexen 1-4, 1-5, 1-6 und 1-7 ergeben ein kompliziertes Aufspaltungsmuster, das nur zu einer groben Abschätzung des Diastereomerenverhältnisses herangezogen werden kann.

²⁰⁾ H. Brunner, Angew. Chem. **83**, 274 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 249 (1971).

Tab. 8. ¹H-NMR-Spektren ^{a, b)} von 1-1a – 1-2, 2-1b und 3-1b in [D₆]Aceton: Multiplizitäten ^{c)}; τ-Werte (i-TMS), Kopplungskonstanten in Hz

Verbindung	C ₆ H ₅	C ₅ H ₅	CHCH ₃	NH, NCH ₃ NCH ₂ CH ₃	CHCH ₃	NCH ₂ CH ₃ /PCH ₃
(-)-1-1a	m ^{2,60}	2,94; 0,9 ^{d)}	m ^{5,72}	7,44 ^{e)}	28,71; 7,0 ^{f)}	
(+)-1-1a	m ^{2,60}	2,85; 0,9	m ^{5,72}	7,44	28,74; 7,0	
(-)-1-1b	m ^{2,48}	2,83; 0,8 ^{d)}	m ^{4,43}	27,80; 7,0 ^{g)}	28,49; 7,0 ^{f)}	
(+)-1-1b	m ^{2,48}	2,79; 0,8	m ^{4,43}	27,80; 7,0	28,32; 7,0	
(-)-1-1c	m ^{2,52}	2,82; 0,7 ^{d)}	m ^{4,40}	m ^{7,07}	28,31; 6,9 ^{f)}	39,55; 7,0 ^{h)}
(+)-1-1c	m ^{2,52}	2,80; 0,7	m ^{4,40}	m ^{7,07}	28,23; 6,9	310,17; 7,0
(-)-1-1d	m ^{2,84}	2,85; 0,7 ^{d)}	m ^{4,46}	m ^{5,85}	28,64; 7,2 ^{f)}	
(+)-1-1d	m ^{2,79}	2,93; 0,7	m ^{4,59}	m ^{5,61}	28,64; 7,2	
(-)-1-2	m ^{2,66}	2,55; 0,9 ^{d)}	m ^{4,73}	27,56; 7,3 ^{g)}	28,47; 7,0 ^{f)}	28,23; 7,3 ⁱ⁾ 28,29; 6,8 ^{h)}
(+)-1-2	m ^{2,66}	2,45; 0,9	m ^{4,73}	27,59; 7,3	28,48; 7,0	28,29; 7,3 28,35; 6,5
(-)-2-1b	m ^{2,66}	2,53; 1,2 ^{d)}	m ^{4,70}	27,84; 7,0 ^{g)}	28,50; 7,0 ^{f)}	
(+)-2-1b	m ^{2,66}	2,534; 1,2	m ^{4,70}	27,84; 7,0	28,38; 7,0	
(-)-3-1b	m ^{2,64}	2,80; 0,8 ^{d)}	m ^{4,40}	27,81; 7,5 ^{g)}	28,50; 7,0 ^{f)}	
(+)-3-1b	m ^{2,64}	2,75; 0,8	m ^{4,40}	27,81; 7,5	28,30; 7,0	

a) Varian Spektrometer T 60.

b) Integrale stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein.

c) Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten; m = Multiplett.

d) J_{C₃H₅AMP}.

e) Breites NH-Signal.

f) J_{CHCH₃}.g) J_{PNCH₃}.h) J_{CH₂CH₃}.i) J_{PCH₃}.

Tab. 9. ¹H-NMR-Spektren^{a, b)} von 1-3 – 1-7 in [D₆]Aceton: Multiplizitäten^{c)}, τ-Werte (i-TMS), Kopplungskonstanten in Hz

Verbindung	C ₆ H ₅	C ₅ H ₅	aliphatische Protonen
(-)-1-3	m2,59	24,86; 0,9 ^{d)}	6,90 – 7,23, 8,32 – 8,70, 9,38 – 9,55 ^{e)}
(+)-1-3	m2,59	24,79; 0,9	6,63 – 7,21, 8,35 – 8,70, 9,38 – 9,55 ^{e)}
(-)-1-4	m2,45	24,94; 0,7 ^{d)}	Methylprotonen von 6,50 – 9,62 ^{e)}
(+)-1-4	m2,45	24,88; 0,9	Methylprotonen von 6,60 – 9,62 ^{e)}
(-)-1-5	m2,40	24,67; 0,9 ^{d)}	m5,94 ^{f)} Methylprotonen von 7,42 – 9,48 ^{e)}
(+)-1-5	m2,40	24,67; 0,9	m5,94 ^{f)} Methylprotonen von 7,42 – 9,48 ^{e)}
(-)-1-5 ^{g)}	m2,47, m3,20	25,34 ^{d)}	m6,10 ^{f)} Methylprotonen von 7,52 – 9,68 ^{e)}
(+)-1-5	m2,47, m3,20	25,31	m6,10 ^{f)} Methylprotonen von 7,52 – 9,68 ^{e)}
(-)-1-6 ^{h)}		24,63; 0,4 ^{d)}	m5,94 ^{f)} Methylprotonen von 7,58 – 9,29 ^{e)}
(+)-1-6		24,63; 0,4	m5,94 ^{f)} Methylprotonen von 7,58 – 9,29 ^{e)}
(-)-1-7		24,39; 1,3 ^{d)}	m4,64 – 4,96 ⁱ⁾ m5,57 – 6,13 ^{j)} ³ 8,68; 7,1 ³ 8,71; 7,1 ³ 8,76; 7,0 ^{k)}
(+)-1-7		24,39; 0,9	m4,60 – 5,00 m5,57 – 6,10 ^{j)} ³ 8,68; 6,9 ³ 8,70; 7,0 ³ 8,75; 6,9 ^{k)}

a) Varian Spektrometer T 60.

b) Integrale stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein.

c) Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten; m = Multiplett.

d) J_{C-H}^{MOP}.

e) Breite Multipletts.

f) OCH-Methylproton, breites Signal.

g) In [D₆]Benzol.h) In CDCl₃.

i) 2 Methinprotonen.

j) 3 Methylengruppen.

k) 3 überlagerte Methylgruppen.

Hinsichtlich der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Unterscheidbarkeit der diastereomeren Mo-Komplexe lassen sich die Liganden **1a**–**7** folgendermaßen in 3 Gruppen einteilen: Am besten geeignet sind die beiden Aminophosphine **1b** und **1c**. Die Liganden **1a**, **1d**, **2**, **3** und **4** führen in den entsprechenden Komplexen zu geringfügigen Unterschieden in der chemischen Verschiebung der Cyclopentadienyl- und Ligandensignale, die eine Integration noch ermöglichen. Ungeeignet sind die Liganden **5**, **6** und **7**, da sie nur wenig aufgespaltene Cyclopentadienylsignale und sich stark überlappende Methylsignale ergeben.

Die absolute Konfiguration des Mo-Komplexes $(-)\text{-1-b}$ wurde als (R,S) ermittelt, wobei sich die erste Konfigurationsbezeichnung auf das Metallatom, die zweite auf den Liganden bezieht²¹⁾. Aufgrund der Ähnlichkeit der Drehwerte (Tab. 6 und 7) und der CD-Kurven (Abb. 1) dürften die Aminophosphinkomplexe $(-)\text{-1-a}$, $(-)\text{-1-c}$, $(-)\text{-1-d}$ und $(-)\text{-1-3}$ ebenso wie $(-)\text{-1-b}$ die Konfiguration (R,S) aufweisen.

Optische Induktion bei der Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$

Die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ enthalten zwei enantiotope CO-Gruppen. Je nachdem, welche der beiden CO-Gruppen durch L ersetzt wird, entstehen die beiden zueinander spiegelbildlichen Konfigurationen (R) und (S) am Metallatom. Die CO-Substitution durch die optisch aktiven Liganden **1a**–**7** verläuft über diastereomere Übergangszustände und sollte daher zu einem Diastereomerenverhältnis von $(+):(-) \neq 1:1$ führen.

Bei der Aufarbeitung der Ansätze wurden alle Reinigungsoperationen, wie z. B. Kristallisation, vermieden, die das sich bei der Darstellung ergebende Diastereomerenverhältnis verändern könnten⁹⁾. Unter den gewählten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen sind alle untersuchten Komplexe konfigurationsstabil, so daß sich die aus Tab. 10 ergebenden optischen Induktionen auf die kinetisch gelenkte Bildung der Komplexe **1-1a**–**1-4** und **3-1b** nach Schema (1) beziehen.

Tab. 10. Bei der Darstellung der Komplexe **1-1a**–**1-4** und **3-1b** beobachtete Diastereomerenverhältnisse (Intensitätsverhältnisse der C_5H_5 -Signale bei tiefem/hohem Feld)

1-1a	1-1b	1-1c	1-1d	1-2	1-3	1-4	3-1b
49/51	50/50	48/52	56/44	49/51	51/49	70/30	43/57

Bei der Darstellung der Komplexe **1-1a**–**1-1d**, **1-2**, **1-3** und **3-1b** treten nur geringfügige asymmetrische Induktionen mit Diastereomerenverhältnissen im Bereich zwischen 50:50 und 60:40 auf. Lediglich bei der Bildung der Verbindung **1-4** mit einem Diastereomerenverhältnis von 70:30 zugunsten des $(+)\text{-Diastereomeren}$ ist eine größere optische Induktion zu beobachten, unabhängig davon, welche der Verbindungen **1-0** oder **4** bei der Reaktion im Überschuß vorliegt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und der Firma *Dynamit Nobel AG* für die Überlassung von $(-)\text{-}(S)\text{-1-Phenylethylamin}$.

²¹⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 104 (1956).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in reiner Stickstoffatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Analysen, Ausbeuten und Schmelz- bzw. Siedepunkte siehe Tab. 11 und 12.

Tab. 11. Analysen, Ausbeuten und Schmelz- bzw. Siedepunkte von **1a**, **c**, **d**, **2** und **5**

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Mol- masse ^{a)}	% Ausb.	Schmp. bzw. Sdp.	
		C	H	N				
1a	C ₂₀ H ₂₀ NP (305.3)	Ber.	78.66	6.60	4.58	305	77	ölig
		Gef.	78.88	6.66	4.67			
1c	C ₂₂ H ₂₄ NP (333.4)	Ber.	79.25	7.26	4.20	333	61	69 °C
		Gef.	79.21	7.14	4.20			
1d	C ₂₇ H ₂₆ NP (395.5)	Ber.	82.00	6.63	3.54	395	32	ölig
		Gef.	81.94	6.68	3.52			
2	C ₁₁ H ₁₈ NP (195.3)	Ber.	67.67	9.29	7.17	195	35	Sdp. 40 °C/ 10 ⁻³ Torr
		Gef.	67.27	8.96	7.10			
5	C ₂₂ H ₂₉ OP (340.5)	Ber.	77.62	8.59		340	46	42 °C
		Gef.	77.04	8.45				

^{a)} Massenspektroskopisch.

1. Ausgangsverbindungen

(S)-(+)-[Methyl(1-phenylethyl)amino]diphenylphosphin (**1b**)⁵⁾, (R)-(+)-Diphenyl(3-phenylbutyl)phosphin (**3**)¹⁰⁾, (+)-Neomenthylidiphenylphosphin (**4**)¹¹⁾, (-)-Trimenthylphosphit (**6**)¹²⁾, (-)-2-Ethoxy-1,3,2-dioxaphospholan-4,5-dicarbonsäure-diethylester (**7**)¹³⁾, Dicarbonyl(cyclopentadienyl)nitrosylmolybdän (**1-0**)^{21, 22)}, Dicarbonyl(cyclopentadienyl)nitrosylchrom (**2-0**)^{22, 23)}, Dicarbonyl(cyclopentadienyl)nitrosylwolfram (**3-0**)²⁴⁾.

2. Darstellung der optisch aktiven P-Liganden

2.1 (S)-(-)-Diphenyl(1-phenylethylamino)phosphin (**1a**): Zu 32 ml (0.25 mol) (S)-(-)-1-Phenylethylamin in 30 ml Benzol wird bei Eiskühlung eine Lösung von 18.5 ml (0.1 mol) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphin in 50 ml Benzol langsam unter Rühren getropft. Nach 30 min wird das ausgefallene Aminhydrochlorid abfiltriert und dreimal mit 5 ml Benzol gewaschen. Das Filtrat wird auf 20 ml eingengt. Zur Abtrennung restlichen Aminhydrochlorids wird die Lösung auf eine G3-Fritte gegeben, die 10 cm hoch mit Kieselgel beschichtet ist. Mit 200 ml Benzol wird das Phosphin eluiert. Nach dem Abziehen des Benzols werden Spuren von nicht umgesetztem (S)-(-)-1-Phenylethylamin bei 70 °C i. Hochvak. entfernt. Ausb. 23.5 g.

2.2 (S)-(-)-[Ethyl(1-phenylethyl)amino]diphenylphosphin (**1c**): Das aus (S)-(-)-1-Phenylethylamin und Acetanhydrid in Benzol erhaltene und aus Ethanol/Wasser (1:3) umkristallisierte (S)-(-)-CH₃CONHCH(CH₃)(C₆H₅) wird mit LiAlH₄ in siedendem THF reduziert. Nach 48 h wird das entstandene (S)-(-)-Ethyl(1-phenylethyl)amin bei 70 °C/14 Torr fraktioniert destilliert. 13.9 g (93 mmol) (S)-(-)-Ethyl(1-phenylethyl)amin und 50 g (0.5 mol) Triethylamin werden in 100 ml Ether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine Lösung von 19.0 g (86 mmol) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphin in 50 ml Ether wird langsam unter Rühren zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und 2stdg. Rühren wird über Na₂SO₄ filtriert. Der beim Abziehen des Ethers zurückbleibende trübe, ölige Rückstand wird in Benzol aufgenommen, auf eine G3-Fritte gegeben,

²²⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **6**, 30 (1967).

²³⁾ E. O. Fischer und K. Pleske, Chem. Ber. **94**, 93 (1961).

²⁴⁾ E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H. O. Stahl, Z. Naturforsch., Teil B **10**, 598 (1955).

die mit 10 cm Kieselgel beschichtet ist, und mit 200 ml Benzol eluiert. Nach dem Abziehen des Benzols löst man den Rückstand in 50 ml Pentan und kristallisiert bei -35°C aus. Es bilden sich farblose Kristalle, die i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 17.5 g.

2.3 (S)-(-)-[Benzyl(1-phenylethyl)amino]diphenylphosphin (**1d**): Das aus (S)-(-)-1-Phenylethylamin und Benzaldehyd erhaltene (S)-(-)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ wird ohne weitere Reinigung mit Lithiumalanat in Ether reduziert. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird (S)-(-)-Benzyl(1-phenylethyl)amin durch fraktionierte Destillation i. Hochvak. bei $83^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr rein erhalten. 5.9 g (28 mmol) (S)-Benzyl(1-phenylethyl)amin und 40 ml (0.4 mol) Triethylamin werden in 150 ml Ether gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine Lösung von 6.4 g (29 mmol) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphin in 50 ml Ether wird langsam unter Rühren zutropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 h rückflußgekocht. Der farblose Niederschlag wird über Na_2SO_4 abfiltriert. Zur Entfernung von restlichem Aminhydrochlorid wird über 10 cm Kieselgel mit Benzol eluiert. Abziehen des Benzols ergibt einen milchig weißen Rückstand, der in Pentan aufgenommen und von unlöslichen Rückständen abfiltriert wird. Nach dem Abziehen des Pentans wird die ölige Verbindung 40 h in einer Molekulardestillationsapparatur i. Hochvak. auf 100°C erhitzt. Nicht umgesetztes (S)-Benzyl(1-phenylethyl)amin wird dabei abdestilliert, **1d** bleibt zurück. Der Rückstand wird in Pentan gelöst und die Lösung auf -35°C gekühlt. Spuren von Nebenprodukten fallen dabei aus. Die Lösung wird filtriert, das Pentan abgezogen und der Rückstand bei 50°C 2 h i. Hochvak. getrocknet. **1d** fällt dabei als milchig weißes, zähes Öl an. Ausb. 3.5 g.

2.4 (S)-(+)-Dimethyl[methyl(1-phenylethyl)amino]phosphin (**2**): 13.5 g (0.1 mol) (S)-(-)-Methyl(1-phenylethyl)amin in 30 ml Ether, gekühlt auf mindestens -50°C , werden analog zu Lit.^{25, 26} zu einer Lösung von 13.7 g (0.1 mol) frisch destilliertem Phosphortrichlorid, gekühlt auf -78°C , langsam unter Rühren getropft. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach dem Zutropfen werden bei -78°C 10.1 g (0.1 mol) Triethylamin auf einmal zugegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und filtriert nach 2 h über Na_2SO_4 . Die Lösung wird auf 30 ml eingengt und i. Hochvak. bei $70-75^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr destilliert. Ausb. an (S)-(-)- $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ 13.9 g (57%).

1.6 g (67 mmol) Magnesiumspäne werden in einem 250-ml-Dreihalskolben in 50 ml Ether suspendiert (KGP-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit ausgezogener Spitze, die in die Lösung eintaucht). 12.7 g (133 mmol) Methylbromid, bei -40°C verflüssigt, werden in 30 ml Ether gelöst und die Lösung so zur Mg-Suspension getropft, daß der Ether leicht siedet. Nach Beendigung der Reaktion muß alles Magnesium gelöst sein.

6.9 g (29 mmol) (S)-(-)- $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ werden in einem 250-ml-Dreihalskolben (KPG-Rührer, kühlbarer Tropftrichter, Rückflußkühler) in 50 ml Ether gelöst und auf -40°C gekühlt. Die auf -30°C gekühlte Grignard-Lösung wird langsam zutropft. Der ausfallende farblose Niederschlag klumpt trotz kräftigen Rührens leicht zusammen. Während des Zutropfens darf die Temperatur der Reaktionsmischung -20°C nicht übersteigen. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. kocht man 30 min unter Rückfluß. Der schlammige Rückstand wird über eine mit Filterflocken belegte G3-Fritte abfiltriert und dreimal mit 30 ml Ether gewaschen. Nach dem Abziehen des Ethers wird i. Hochvak. bei $40^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr fraktionierte destilliert. Ausb. 2.0 g.

2.5 (-)-Diphenylphosphinigsäure-menthylester (**5**): Die Lösung von 7.8 g (50 mmol) Menthol und 3.95 g (50 mmol) Pyridin in 50 ml Ether wird auf -5°C abgekühlt. 9.9 g (45 mmol) frisch destilliertes Chlordiphenylphosphin werden entsprechend Lit.²⁷) in 20 ml Ether gelöst und so langsam zutropft, daß die Temperatur nicht über $+5^{\circ}\text{C}$ ansteigt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach dem Zutropfen wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird über

²⁵) A. B. Burg und P. J. Slota, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

²⁶) A. B. Burg und P. J. Slota, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2148 (1960).

²⁷) L. A. Hamilton und P. S. Landis in G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 4, S. 473, Wiley-Interscience, New York 1972, und dort zit. Lit.

Tab. 12. Analytische Daten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Komplexe 1-1a - 1-7

Verb.	Carbonyl(cyclopentadienyl)-, -nitrosylmolybdän	Reakt.-Dauer/ Temp.	Summenformel	Analyse C H N	Mol- masse	% Ausb.	Schmp. (°C)
1-1a	-(S)-diphenyl(1-phenylethylamino)phosphin]-	3 h/ 80°C	C ₂₆ H ₂₈ MoN ₂ O ₂ P (524.4)	Ber. 59.55 4.80 5.34 Gef. 59.33 4.78 5.32	521 ^{a)}	73	55
1-1c	-(S)-[ethyl(1-phenylethylamino)diphenylphosphin]-	4 h/ 120°C	C ₂₈ H ₃₂ MoN ₂ O ₂ P (552.5)	Ber. 60.87 5.29 5.07 Gef. 61.03 5.28 5.05	554 ^{a)}	80	105
1-1d	-(S)-[benzyl(1-phenylethylamino)diphenylphosphin]-	3 h/ 140°C	C ₃₃ H ₃₁ MoN ₂ O ₂ P (614.5)	Ber. 64.50 5.08 4.56 Gef. 65.13 5.40 4.32	625 ^{b)}	30	77
1-2	-(S)-dimethyl[methyl(1-phenylethylamino)-phosphin]-	2 h/ 40°C	C ₁₇ H ₂₃ MoN ₂ O ₂ P (414.3)	Ber. 49.29 5.60 6.76 Gef. 49.43 5.54 6.96	404 ^{a)}	70	86
1-3	-(R)-diphenyl(3-phenylbutyl)phosphin]-	2 h/ 100°C	C ₂₈ H ₂₈ MoN ₂ O ₂ P (537.5)	Ber. 62.57 5.25 2.61 Gef. 62.86 5.33 2.60	534 ^{a)}	89	54
1-4	-(neomenthyl)diphenylphosphin)-	5 h/ 140°C	C ₂₈ H ₃₄ MoN ₂ O ₂ P (543.5)	Ber. 61.88 6.31 2.58 Gef. 61.91 6.29 2.59	541 ^{a)}	57	77
1-5	-(menthyl)oxy)diphenylphosphin]-	3 h/ 90°C	C ₂₈ H ₃₄ MoN ₂ O ₃ P (559.5)	Ber. 60.11 6.13 2.50 Gef. 60.11 6.13 2.57	561 ^{c)}	75	47
1-6	-(tris(menthyl)oxy)phosphin]-	3 h/ 100°C	C ₃₆ H ₆₂ MoN ₂ O ₃ P (715.8)	Ber. 60.41 8.73 1.96 Gef. 60.40 8.63 2.09	708 ^{b)}	79	131
1-7	-[2-ethoxy-4,5-bis(ethoxy-carbonyl)-1,3,2-dioxaphospholan-P]-	3 h/ 90°C	C ₁₆ H ₂₂ MoN ₂ O ₉ P (499.3)	Ber. 38.49 4.44 2.81 Gef. 38.54 4.45 2.76	501 ^{c)}	82	ölig

a) Osmometrisch in N₂-gesättigtem Benzol.b) Osmometrisch in N₂-gesättigtem Chloroform.

c) Massenspektroskopisch; osometrisch in Benzol und Chloroform tritt Zersetzung ein.

Filterflocken abfiltriert. Nach dem Abziehen des Ethers und Trocknen i. Hochvak. bleibt ein farbloser Rückstand, der an Kieselgel bei -10°C chromatographiert wird ($l = 40\text{ cm}$, $\varnothing = 2.5\text{ cm}$, Kieselgel in Hexan). Der farblose Rückstand wird in Hexan/Ether (10:1) gelöst, auf die Säule aufgetragen und entwickelt. Es werden jeweils Fraktionen zu 100 ml aufgefangen. Die Fraktionen 3 und 4 enthalten die Hauptmenge des reinen 5. Ausb. 7.0 g. Menthol wird erst mit reinem Ether eluiert.

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Carbonyl(cyclopentadienyl)nitrosylphosphinmolybdän-Komplexe 1-1a – 1-7

Äquimolare Mengen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{NO}$ (1-0) und dem entsprechenden Phosphin 1a – 7 werden ohne Lösungsmittel erhitzt, bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Dann wird die Schmelze in wenig Benzol gelöst und auf eine Chromatographiesäule aufgetragen ($l = 60\text{ cm}$, $\varnothing = 2\text{ cm}$, Kieselgel in Hexan). Mit Benzol/Hexan (1:3) entwickelt sich zunächst eine erste, gelbe Zone mit nicht umgesetztem Ausgangsmaterial 1-0. Die zweite, rote Zone, die den Phosphinkomplex enthält, wird mit reinem Benzol eluiert. Die Komplexe sind in Benzol sehr gut löslich und fallen beim Abziehen des Lösungsmittels als zähe rote Harze an. Um sie von Lösungsmittelresten zu befreien und in pulvrige Form zu überführen, löst man sie in Methylenchlorid, versetzt mit der dreifachen Menge an Methanol und zieht das Lösungsmittelgemisch langsam ab. Nach dem Trocknen i. Hochvak. liegen die Komplexe als rote bis orangefarbene Pulver in analysenreiner Form vor.

Verbindung 1-7 wird bei der Chromatographie nicht mit Benzol, sondern erst mit Hexan/Ether (6:2) eluiert und ist bei Raumtemp. ein oranges Öl. Verbindung 1-2 erhält man als mikrokristallines Pulver beim Abziehen aus Pentanlösung, Verbindung 1-6 aus Acetonlösung. 1-5 bleibt als feines Pulver beim Abziehen aus einer Etherlösung zurück.

4. Diastereomerentrennung durch präparative Flüssigkeitschromatographie

Zur chromatographischen Trennung von 0.5 – 1.0 g der diastereomeren Carbonyl(cyclopentadienyl)nitrosylphosphinmolybdän-Komplexe 1-1a – 1-7 mit Hilfe der Flüssigkeitschromatographie wurden Merck-Labor-Fertigsäulen, Größe B, verwendet. Ein Lösungsmittelvorratsbehälter, eine Pumpe (Cf-g-Dosierpumpe mit Dämpfungseinrichtung), ein Einspritzblock, drei Säulen und ein Chromatographievorstoß wurden durch Teflonschläuche ($\varnothing = 1\text{ mm}$) miteinander verbunden. Die Proben wurden mit einer gasdichten Teflonspritze über eine GC-Teflondichtung eingespritzt. Um eine Mehrfachverwendung der Fertigsäulen zu ermöglichen, wurde jede Probe zur Abtrennung von unlöslichen und nicht chromatographierbaren Rückständen mit Methylenchlorid über 5 cm Kieselgel vorchromatographiert. Nach dem Abziehen des Methylenchlorids wurde die Substanz in 3 bis 4 ml des Laufmittelgemisches eingespritzt. Als Lösungsmittelgemisch wurde Benzol/Hexan (1:1) benützt. Ausnahmen: bei 1-6 Benzol/Hexan (1:2) und bei 1-7 Aceton/Hexan (2:5). Der Druck betrug während der Chromatographie 1.5 bis 1.7 bar. Sofern sich während der Chromatographie eine deutliche Auftrennung in zwei Zonen zeigte, wurden die beiden Kernzonen aufgefangen. Wenn sich die rote Zone der beiden Diastereomeren lediglich lang auseinanderzog, aber keine Auftrennung sichtbar war, wurde die Zone in vier gleich großen Fraktionen aufgefangen. Tab. 6 enthält die spezifischen Drehwerte und optischen Reinheiten der erhaltenen Fraktionen.

5. Diastereomerentrennung durch fraktionierte Kristallisation

5.1 (–)₅₇₈-Carbonyl(cyclopentadienyl)[(S)-{ethyl(1-phenylethyl)amino}diphenylphosphin]nitrosylmolybdän (1-1c): Die Lösung von 1.0 g 1-1c in 15 ml Methylenchlorid wird mit 45 ml Methanol versetzt und stufenweise langsam abgekühlt auf 0°C , auf -20°C und auf -35°C . Dabei bilden sich rote Kristalle. Nach 2 d wird die überstehende Lösung, die (+)₅₇₈-1-1c angereichert enthält, abge-

gossen. Die Kristalle werden dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Nach fünf bis sieben Kristallisationen mit entsprechend der Substanzmenge verringerter Lösungsmittelmenge Methylchlorid/Methanol (1:3) erhält man $(-)_578$ -1-1c optisch rein.

5.2 $(+)_578$ - und $(-)_578$ -Carbonyl(cyclopentadienyl)[(S)-dimethyl{methyl(1-phenylethyl)amino}phosphin]nitrosylmolybdän (1-2): 1.0 g 1-2 wird in Hexan unter leichtem Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen auf 0°C setzt die Kristallisation ein, die bei -20°C vervollständigt wird. Nach 1 d wird die überstehende Lösung, in der $(+)_578$ -1-2 angereichert ist, abgegossen. Die dunkelroten Kristalle werden dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Nach vier Kristallisationen erhält man 40 mg roter Kristalle, in denen $(-)_578$ -1-2 laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Verhältnis 91:9 gegenüber $(+)_578$ -1-2 angereichert ist.

6. Darstellung und Diastereomerentrennung der Carbonyl(cyclopentadienyl)[(S)-diphenyl(1-phenylethylamino)phosphin]nitrosyl-Komplexe von Chrom und Wolfram

6.1 Carbonyl(cyclopentadienyl)[(S)-{methyl(1-phenylethyl)amino}diphenylphosphin]nitrosylchrom (2-1b): 295 mg (1 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{C}_8\text{H}_{14}$ ¹⁹⁾ und 1.0 g (3.1 mmol) **1b** werden in 5 ml Benzol 15 h gerührt, wobei die grüngelbe Farbe der Lösung dunkler und intensiver wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 6 ml Benzol/Hexan (1:1) gelöst und auf eine Chromatographiesäule aufgetragen ($l = 60$ cm, $\varnothing = 2$ cm, Kieselgel in Hexan). Beim Entwickeln mit Benzol/Hexan (1:1) bilden sich zwei Zonen. Die erste, gelbe Zone enthält nicht umgesetzten Ausgangskomplex. Die zweite, rote Zone des Substitutionsprodukts 2-1b wird mit reinem Benzol eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Pentan gelöst und die Lösung filtriert. Bei -35°C bilden sich dunkelrote Kristalle, die mit wenig kaltem Pentan gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 230 mg (46%). Schmp. 160 – 161°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{PCr}$ (494.5) Ber. C 65.58 H 5.50 N 5.67 Gef. C 65.52 H 5.43 N 5.69

6.2 Carbonyl(cyclopentadienyl)[(S)-{methyl(1-phenylethyl)amino}diphenylphosphin]nitrosylwolfram (3-1b): 895 mg (2.7 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{NO}$ (3-0) und 790 mg (2.5 mmol) **1b** werden ohne Lösungsmittel auf 100°C erhitzt. Wenn sich nach 2 h kein Gas mehr entwickelt, wird die Schmelze in wenig Benzol gelöst und chromatographiert ($l = 60$ cm, $\varnothing = 2$ cm, Kieselgel in Hexan). Mit Benzol/Hexan entwickeln sich zwei Zonen. Die erste, gelbe Zone besteht aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial 3-0. Die zweite, rote Zone, die mit reinem Benzol eluiert wird, enthält den Phosphinkomplex 3-1b. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der harzige, rote Rückstand in wenig Methylchlorid gelöst, mit der dreifachen Menge Methanol versetzt und filtriert. Beim langsamen Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein rotes mikrokristallines Pulver. Ausb. 1.1 g (67%). Schmp. 176 – 178°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_2\text{PW}$ (626.4) Ber. C 51.78 H 4.35 N 4.47

Gef. C 51.62 H 4.38 N 4.11 Molmasse 630 (osmometr. in CHCl_3)

Mit 1.0 g 3-1b wird nach Vorschrift 4. die Diastereomerentrennung durch Flüssigkeitschromatographie an zwei Merck-Lobar-Fertigsäulen mit reinem Benzol als Laufmittel durchgeführt. Zwei rote Zonen trennen sich undeutlich voneinander ab. Die beiden Kernzonen werden aufgefangen. Nach Abziehen des Benzols erhält man wie oben angegeben aus Methylchlorid/Methanol rote Pulver. Das Diastereomerenverhältnis der ersten Zone, die $(-)$ -3-1b angereichert enthält, beträgt laut $^1\text{H-NMR}$ 95:5.

Die Diastereomerentrennung durch fraktionierte Kristallisation aus Methylchlorid/Methanol (1:3) wird wie in Vorschrift 5. durchgeführt. Nach zwei Kristallisationsschritten erhält man in der schwerlöslichen Fraktion stark angereichertes $(-)$ -3-1b mit einem Diastereomerenverhältnis von 96:4.