

**CHIRALE CARBONYLCHLORO(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)MOLYBDÄN-
UND -WOLFRAM-KOMPLEXE MIT
N,N-DIPHENYLPHOSPHINO- α -AMINOSÄUREESTERN:
(η^5 -C₅H₅)(CO)(Cl)M(Ph₂P)₂NCHRCO₂Me (M = Mo, W)**

HANS-GEORG FICK und WOLFGANG BECK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Januar 1983)

Summary

The reaction of (η^5 -C₅H₅)M(CO)₃Cl (M = Mo, W) with optically active bis(diphenylphosphino)- α -(*S*)-aminoacid methylesters gives (η^5 -C₅H₅)(CO)(Cl)-M(Ph₂P)₂NCHRCO₂Me (II) with an "asymmetric" metal atom. The diastereomers of II can be easily distinguished by their ¹H- and ³¹P-NMR spectra. With L-valine the diastereomers can be separated. The diastereomeric ratio at equilibrium has been determined. The ester group of (OC)₄W(Ph₂P)₂NCH₂CO₂Me can be reduced to the corresponding alcohol without cleavage of the W-P and P-N bond, respectively.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von (η^5 -C₅H₅)M(CO)₃Cl (M = Mo, W) mit optisch aktiven Bis(diphenylphosphino- α -(*S*)-aminosäuremethylestern liefert Diastereomere von (η^5 -C₅H₅)(CO)(Cl)M(Ph₂P)₂NCHRCO₂Me (II), die ein "asymmetrisches" Metallatom enthalten. Die Diastereomere von II lassen sich durch ihre ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren eindeutig unterscheiden. Mit L-Valin können die Diastereomere getrennt werden. Das Diastereomerenverhältnis im Gleichgewicht wurde bestimmt. Die Estergruppe von (OC)₄W(Ph₂P)₂NCH₂CO₂Me kann ohne Spaltung der W-P- und P-N-Bindungen zum entsprechenden Alkohol reduziert werden.

Einleitung

In Fortführung unserer Arbeiten über Metallkomplexe mit optisch aktiven Diphenylphosphinoderivaten von α -Aminosäuren [2] berichten wir im folgenden über Reaktionen von *N,N*-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäureestern mit Tricarbonylcyclopentadienylhalogeniden von Molybdän und Wolfram. Diese reagieren mit zahlreichen N- und P-Donoren unter CO- und/oder Halogenid-Eliminierung zu stabilen kationischen oder neutralen Komplexen [3-5]. Chirale Komplexe des Typs (η^5 -C₅H₅)M(CO)₂(L-L') (M = Mo, W) mit optisch aktiven Chelatliganden L-L' wurden von Brunner und Mitarbeiter [6] eingehend untersucht.

α -Aminosäuren und deren Derivate sind als Hilfsstoffe für die Synthese

Mo(Ph₂CH₂CH₂PPh₂) [4,5]). Solche Komplexe besitzen stets die Struktur einer tetragonalen Pyramide mit dem C₅H₅-Ring an der Spitze [5,9]. Die Verbindungen II enthalten ein "asymmetrisches" Metallatom. Mit L-(S)- α -Aminosäuren als Aminokomponente entstehen somit die Diastereomeren R_MS_C und S_MS_C, die sich im Falle der L-Valin-Verbindung IID durch fraktionierte Kristallisation sauber trennen lassen. Die CD-Spektren der Diastereomeren R_{M₀}S_C und S_{M₀}S_C von II zeigen, wie schon mehrmals beobachtet [6,8c], nahezu spiegelbildlichen Verlauf (Fig. 1), da die optische Aktivität in erster Linie vom Metallchromophor bestimmt wird.

IR-Spektren (Tab. 1). Die Komplexe I und II zeigen die ν (CO)-Banden im Vergleich mit analogen Verbindungen bei beträchtlich höheren Wellenzahlen. Dies kann jedoch nicht allein auf ein kleineres σ -Donor/ π -Akzeptorvermögen der N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäureester-Liganden zurückgeführt werden, da z.B. bei Derivaten der Hexacarbonyl von Molybdän und Wolfram keine wesentlichen Unterschiede zu anderen Phosphinliganden zu beobachten sind [2c]. Vielmehr sollten hierfür auch sterische Gründe verantwortlich sein. Die beiden Diastereomeren von IID unterscheiden sich geringfügig in der Lage der ν (CO)-Banden, was bereits von Brunner [10] in einigen Fällen beobachtet wurde.

¹H- und ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 2 und 3). Die Dicarboxyl-Komplexe I zeigen ein scharfes Signal für die C₅H₅-Protonen, während bei den Monocarbonylverbindungen II das C₅H₅-Signal als Dublett erscheint, was auf Koppelung mit nur einem ³¹P-Kern zurückzuführen ist (Tab. 2).

Bei allen Verbindungen sind die Phenylprotonensignale gegenüber den freien Liganden nach tieferem Feld verschoben.

Die Diastereomeren von IIB–IID unterscheiden sich deutlich durch ihre ¹H-NMR-Signale (vgl. Tab. 2). Ähnliche Unterschiede wurden auch in diastereomeren Komplexen mit optisch aktiven Aminophosphinen PR₂(NR^{*}R) festgestellt [11]. Auffällig ist die grosse Differenz zwischen den CH₃-Signalen für die Methylgruppe des L-Alaninderivats (26.4 Hz).

Die Koordination der Phosphino- α -aminosäureester hat stets eine Tieffeldverschiebung der ³¹P-NMR-Signale zur Folge (Tab. 3). Die Substitution von CO in Ia–Ic durch Chlorid bewirkt eine weitere Verschiebung der ³¹P-Signale nach tiefem Feld (IIa–IIc). Für die beiden nicht äquivalenten P-Atome in IIa–IID werden wie

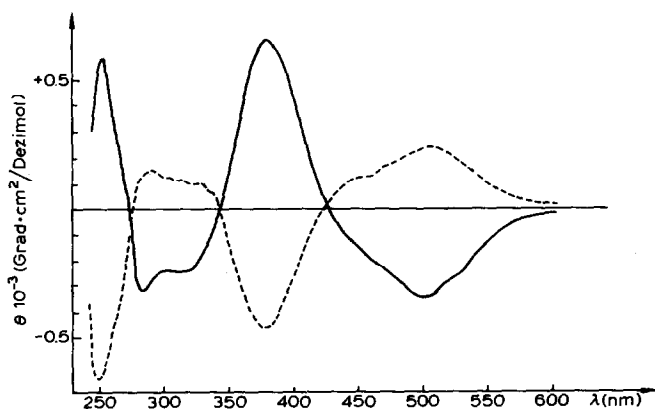


Fig. 1. CD-Spektren von II (R_{M₀}S_C) (—) und II (S_{M₀}S_C) (---). Lösung in CDCl₃ bei 20°C.

TABELLE I

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON I UND II (IN CM^{-1})

	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^a$	$\nu(\text{CO}(\text{Ester}))^b$
Ia	1999, 1939	1730
Ib	1997, 1938	1738, 1728sh
Ic	2000, 1940	1740
Id	1998, 1938	1750, 1735sh
Ie	1990, 1927	1729
If	1990, 1925	1748
Ih	1984, 1927	1746
Ii	1988, 1923	1748
IIa	1868	1745, 1735
IIb ^c	1865br.	1736
IIc ^c	1869	1734, 1746sh
IId ($R_M S_C$)	1868	1752, 1733sh
IIe ($S_M S_C$)	1866	1744, 1730sh
IIe	1852	1742, 1735sh
IIf	1853	1743

^a In CHCl_3 . ^b In KBr. ^c Gemisch der Diastereomeren.

erwartet zwei Dubletts ($J(\text{PP}')$ 114–124 Hz) erhalten. Die Diastereomeren von IIb–IIe zeigen sehr unterschiedliche chemische ^{31}P -Verschiebungen. Dabei fällt auf, dass beim Übergang von der $R_M S_C$ Form in die $S_M S_C$ -Form aller Komplexe IIb–IIe, das bei höherem Feld liegende ^{31}P -Signal tieffeld-, das bei tieferem Feld auftretende Signal hochfeld-verschoben wird.

Optische Induktion

Die Komplexe I enthalten zwei enantiotope CO-Liganden. Je nach dem, welche der beiden CO-Gruppen in I durch Chlorid substituiert wird, entsteht die *R*- oder *S*-Konfiguration am Metallatom. Obwohl in den Komplexen IIb–IIe die Asymmetriezentren am Metallatom und im optisch aktiven Liganden weit auseinanderliegen, treten asymmetrische Induktionen auf (gemessen durch ^1H -NMR-Integration), die für folgende Diastereomerenverhältnisse verantwortlich sind:

$$\text{IIb} (R_M S_C) / \text{IIb} (S_M S_C) \quad \text{IIc} (R_M S_C) / \text{IIc} (S_M S_C) \quad \text{IId} (R_M S_C) / \text{IId} (S_M S_C)$$

$$58/42 \qquad \qquad \qquad 57/43 \qquad \qquad \qquad 53/47$$

Bei vergleichbaren diastereomeren Thioamidato- und Amidinato-Komplexen wird z.T. grössere optische Induktion festgestellt [10,12]. Bemerkenswert ist, dass wie bei diesen Komplexen im ^1H -NMR-Spektrum von IIb–IIe das zum bevorzugt gebildeten Isomeren gehörende C_5H_5 -Signal stets bei höherem Feld liegt [8a].

Zur Klärung, ob sich diese Produktverhältnisse auf kinetische oder thermodynamische Kontrolle zurückführen lassen, war die Untersuchung der voneinander getrennten diastereomeren Formen notwendig.

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN ^a

Verbindung	Zuordnung						
	C ₆ H ₅	C ₅ H ₅	OCH ₃	NCH ₂	NCH	CCH ₃	CCH ₃
Ia	2.4 m	5.16 s	6.73 s	6.85 t [J(PNCH) = 14]			
IIb	2.55 s	5.44 s	6.77 s		6.37m	9.83 d [J(HCCH) = 6.5]	
Ic	2.29 s	5.27 s	5.59 s				10.07 d
Id	2.3 s	5.38 s	6.83 s			9.5 d [J(HCCH) = 7]	[J(HCCH) = 7]
Ie	2.38 m	5.11 s	6.75 s	7.01 t [J(PNCH) = 14]			
If	2.24 s	5.24 s	6.78			9.46 d [J(HCCH) = 6.5]	10.04 d [J(HCCH) = 6.5]
IIa	2.46 m	5.48 d	6.6 s	6.93m			
IIb (R _{M_o} S _C)	2.61 s	5.69 d [J(PMoCH) = 2.3]	6.65 s			10.16 d [J(HCCH) = 7]	
IIb (S _{M_o} S _C)	2.54 s	5.68 d [J(PMoCH) = 2]	6.89 s			9.72 [J(HCCH) = 7]	
IIc (R _{M_o} S _C)	2.5 s	5.64 d [J(PMoCH) = 2.4]	6.67 s				
IIc (S _{M_o} S _C)	2.5 s	5.6 d [J(PMoCH) = 2.4]	6.78 s				
IIId (R _{M_o} S _C)	2.5 s	5.72 d [J(PMoCH) = 2.4]	6.97 s			9.36 d [J(HCCH) = 6.5]	10.12 d [J(HCCH) = 6.5]
IIId (S _{M_o} S _C)	2.1; 2.6	5.68 d [J(PMoCH) = 2.4]	6.86			9.48 [J(HCCH) = 6.5]	[J(HCCH) = 6.5]

^a Alle Angaben in τ-Werten relativ zum TMS-Standard in CDCl₃; Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett; Kopplungskonstante J in Hz.

TABELLE 3

³¹P-NMR-DATEN ^a

Verbindung	Chem. Verschiebung (ppm)	Kopplungskonst. (Hz) ^b	Lösungsmittel
Ia	95.2 s		CDCl ₃ /20% C ₆ D ₆
Ic	101.78 s		CH ₂ Cl ₂
Ie	63.0 s	J(WP) 214.4	CDCl ₃ /20% C ₆ D ₆
If	65.9 s		CH ₂ Cl ₂
IIa	103.3d 128.2d	J(PP') 118	CH ₂ Cl ₂
IIb (R _{Mo} S _C)	101.64d 124.67d	J(PP') 114.2	CDCl ₃ /20% C ₆ D ₆
IIb (S _{Mo} S _C)	101.96d 123.87d	J(PP') 116.2	CDCl ₃ /20% C ₆ D ₆
IIc (R _{Mo} S _C)	106.6d 130.7d	J(PP') 118	CH ₂ Cl ₂
IIc (S _{Mo} S _C)	107.0d 128.8d	J(PP') 118	CH ₂ Cl ₂
IId (R _{Mo} S _C)	104.85d 128.15d	J(PP') 124	CDCl ₃ /20% C ₆ D ₆
IId (S _{Mo} S _C)	105.95d 122.95d	J(PP') 124	CDCl ₃ /20% C ₆ D ₆
IIE	73.72d 92.72d	J(PP') 77.4	CDCl ₃ /20% C ₆ D ₆

^a Verschiebungen in ppm relativ zu H₃PO₄ als externem Standard. ^b ¹H-rauschentkoppelt.

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE I-II

Verbindung	Summenformel	Molekulargewicht ber. (gef.) ^a	Analysen (ber. (gef.)(%)			Schmp. (°C) (Zers.)
			C	H	N	
Ia	C ₃₄ H ₃₀ ClMoNO ₄ P ₂	710.0	57.52 (57.73)	4.26 (4.50)	1.97 (1.99)	175
Ib	C ₃₅ H ₃₂ ClMoNO ₄ P ₂	724.0	58.07 (56.97)	4.46 (4.33)	1.94 (1.89)	
Ic	C ₄₁ H ₃₆ ClMoNO ₄ P ₂	800.1	61.55 (60.76)	4.54 (4.61)	1.75 (1.84)	176
Id	C ₃₇ H ₃₆ ClMoNO ₄ P ₂	752.0 (716)	59.09 (57.97)	4.82 (5.02)	1.86 (1.87)	189–190
Ie	C ₃₄ H ₃₀ ClNO ₄ P ₂ W	797.9	51.18 (51.79)	3.79 (4.26)	1.76 (1.73)	211
If	C ₃₇ H ₃₆ ClNO ₄ P ₂ W	839.9 (853)	52.90 (50.07)	4.32 (4.62)	1.67 (2.02)	191–193
Ig	C ₃₄ H ₃₀ F ₆ NO ₄ P ₃ W	907.4	44.98 (43.34)	3.47 (3.33)	1.54 (1.55)	282–284
Ih	C ₃₇ H ₃₆ F ₆ NO ₄ P ₃ W	949.5	46.80 (45.47)	3.82 (4.04)	1.48 (1.95)	272–274
IIa	C ₃₃ H ₃₀ ClMoNO ₃ P ₂	682.0 (687)	58.11 (58.21)	4.43 (4.45)	2.05 (2.13)	230
IIb	C ₃₄ H ₃₂ ClMoNO ₃ P ₂	696.0	58.68 (57.74)	4.64 (5.01)	2.01 (2.55)	
IIc	C ₄₀ H ₃₆ ClMoNO ₃ P ₂	772.1	62.23 (63.12)	4.70 (5.15)	1.81 (1.99)	164
IId	C ₃₆ H ₃₆ ClMoNO ₃ P ₂	724.0 (706)	59.72 (59.83)	5.01 (5.54)	1.94 (1.88)	156–160
IIE	C ₃₃ H ₃₀ ClNO ₃ P ₂ W	769.9	51.46 (45.20)	3.93 (4.19)	1.82 (1.72)	202–204
IIf	C ₃₆ H ₃₆ ClNO ₃ P ₂ W	811.9	53.25 (51.26)	4.47 (4.03)	1.73 (1.72)	196–198

^a Osmometrisch in CHCl₃.

Epimerisierung der getrennten diastereomeren Komplexe von II d

Hochtemperaturversuche in Toluol- d_8

Die gesättigten Lösungen der reinen Diastereomeren II d ($R_M S_C$) und II d ($S_M S_C$) in Toluol- d_8 werden kontinuierlich in 5°C-Schritten bis auf 110°C aufgeheizt. Ab 70°C verbreitert sich das vermessene OCH₃-Singulett; bei 110°C ergibt sich ein breites Signal, das sich beim Abkühlen in zwei Singulett auf löst. Lässt man die Lösung bei 110°C eine Stunde stehen, so ergibt sich beim Abkühlen das gleiche Produktverhältnis (53/47), in welchem die Komplexe auch nach der Darstellung vorliegen. Geht man von der gesättigten Lösung des schwerlöslichen Isomeren von II d aus, so verändert sich nach dem Versuch an der Produktverteilung in Lösung nichts mehr.

Aus der gesättigten Lösung des leichter löslichen Diastereomeren von II d fällt jedoch nach dem Versuch innerhalb einiger Stunden das schwerlösliche Isomere aus, wodurch sich das Produktverhältnis in Lösung wieder zu Gunsten des leichter löslichen Diastereomeren verschiebt.

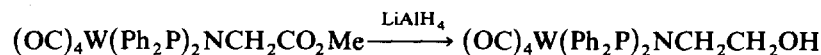
Untersuchung des Gleichgewichts in CDCl₃ bei Raumtemperatur

Das ¹H-NMR-Spektrum der gesättigten Lösung des schwerlöslichen Isomeren von II d in CDCl₃ zeigt bei Raumtemperatur eine allmähliche Epimerisierung; nach drei Wochen hat sich das Gleichgewicht zwischen den diastereomeren Verbindungen eingestellt (53/47). Bei der gesättigten Lösung des leichtlöslichen Diastereomeren von II d in CDCl₃ stellt sich bereits nach fünf Tagen ein Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren ein, das nun aber 2/1 auf der Seite des leichtlöslichen Isomeren liegt, da das sich bildende schwerlösliche Isomere kontinuierlich in dunkelroten kubischen Kristallen ausfällt. Die Gesamtkonzentration der Lösung nimmt im entsprechenden Masse ab. Dieses Verhältnis dokumentiert, dass bei Raumtemperatur das eine Isomere rascher aus der Lösung ausfällt als das andere nachgebildet werden kann. Das stabile Verhältnis von 53/47 kann sich erst dann ausbilden, wenn beide Komponenten in Lösung bleiben.

Aus diesen Untersuchungen lässt sich erkennen, dass die Zusammensetzung des Diastereomerengemisches direkt nach der Darstellung der Komplexe dem thermodynamischen Gleichgewicht der Endprodukte entspricht. Die Enthalpieänderung für die Umwandlung von I zu II ist beträchtlich grösser als die Aktivierungsenergie für die Epimerisierung, die vermutlich nach dem von Brunner [6] und Vrieze [13] vorgeschlagenen intramolekularen Mechanismus verläuft.

Reduktion des koordinierten *N,N*-Bis(diphenylphosphino)glycinmethylesters in (OC)₄-W(Ph₂P)₂NCH₂CO₂Me

Die Umsetzung von (OC)₄W(Ph₂P)₂NCH₂CO₂Me [2c] mit LiAlH₄ in Ether führt nach Hydrolyse quantitativ zum entsprechenden Alkohol ohne Spaltung der W-P- und P-N-Bindungen:



Setzt man dagegen den freien Liganden (Ph₂P)₂NCH₂CO₂Me mit LiAlH₄ in Ether um, so tritt sofort intensiver Phosphingeruch auf, d.h. hier wird die P-N-Bindung gespalten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N_2 -Atmosphäre in Schlenkrohren und mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die photochemischen Reaktionen wurde ein Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) im Quarztauchrohr mit Wasserkühlung verwendet. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 325. NMR-Spektren: Varian A 60 und HA 100, Bruker WP 200. CD-Spektren: Cary 60. Massenspektren: Varian CH 7.

N,N-Bis(diphenylphosphino)- α -aminosäureester wurden wie früher beschrieben [2c] erhalten. Zur Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ [14] wurde folgendes modifiziertes Verfahren angewendet.

Tricarbonylchloro- η^5 -cyclopentadienylmolybdän. In einen 250 ml Dreihalskolben mit 100 ml auf 300°C vorgeheiztem Paraffin werden ca. 30 ml dimeres Cyclopentadien aus einem Tropftrichter langsam zugetropft.

Das gcrackte Cyclopentadien wird gleich über eine Kolonne destilliert und tropft nach Abkühlung in einen 1 l Dreihalskolben (Rückflusskühler) mit einer gerührten Suspension von 7.82 g (0.2 mol) flüssigem Kalium in 70°C heissem THF (300 ml).

Gegen Ende der Reaktion ist es notwendig, nach jedem Tropfen dimeren Cyclopentadiens abzuwarten, bis an den flüssigen Kaliumkügelchen kein Wasserstoff mehr entsteht, ehe man weiter zutropft. Auf diese Weise lässt sich die Reaktion ohne Überschuss von Cyclopentadien quantitativ bis zum Verbrauch des gesamten Kaliums durchführen. Zu der Lösung des $K[C_5H_5]$ werden 52.8 g (0.2 mol) Molybdänhexacarbonyl gegeben und unter Rückfluss mindestens 12 Stunden gerührt. (Ölbadtemperatur 80°C). Dann werden in die abgekühlte Lösung 18 g (0.3 mol) Eisessig gegeben und wieder mindestens 12 Stunden (über Nacht) gerührt. Das sich bildende K-Acetat fällt zum grössten Teil aus und wird mit etwas N_2 -Überdruck abgefrittet. Das Filtrat, das neben $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ noch Verunreinigungen von Acetat und $Mo(CO)_6$ enthält, wird nun in einen Überschuss von 50 ml kaltem ($-18^\circ C$) CCl_4 getropft. Diese THF/ CCl_4 -Lösung wird jetzt im Hochvak. auf ca. 100 ml eingengt, wobei $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ in dunkelroten Kristallen ausfällt. Dieses noch acetathaltige Produkt kann durch Umkristallisieren aus Aceton/ H_2O (unter N_2 !) weiter gereinigt werden (70% Ausb.).

(Gef.: C, 34.37; H, 1.94; $C_8H_5ClMoO_3$ ber.: C, 34.25; H, 1.8%). $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ wird analog dargestellt (ca. 50% Ausb.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']-molybdän(II)-chlorid (Ia). 0.14 g (0.5 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ werden mit 0.23 g (0.5 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)glycinmethylester in 30 ml Toluol bei 70°C 1 d gerührt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgefrittet, mit Toluol und Ether gewaschen und getrocknet (95% Ausb.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester-P,P']-molybdän(II)-chlorid (Ib). Darstellung analog Ia. (90% Ausb.)

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-phenylalanin-methylester-P,P']-molybdän(II)-chlorid (Ic). 0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ und 0.547 g (1 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)-L-phenylalaninmethylester werden vermengt und in 30 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Bereits beim Erwärmen beginnt die Lösung zu gasen (CO). Es bildet sich sehr rasch ein gelber Niederschlag. Die anfangs rote Lösung wird allmählich blassgelb. Nach 1 h wird der gelbe Niederschlag abgefrittet, je zweimal mit 20 ml Toluol und 20 ml Pentan gewaschen und im

Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist lichtempfindlich. (95% Ausb.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']-molybdän(II)-chlorid (Id). 0.14 g (0.5 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ und 0.25 g (0.5 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester werden in 30 ml Toluol gelöst und über Nacht bei 80°C gerührt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Abkühlen abgefrittet, mit etwas Toluol gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. (95% Ausb.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']-wolfram(II)-chlorid (Ie). 0.37 g (1 mmol) $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ werden zusammen mit 0.45 g (1 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester in 50 ml Toluol gelöst und mehrere Stunden (über Nacht) am Rückfluss gekocht. Es bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, der abgefrittet, mit etwas Toluol gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird (80% Ausb.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']-wolfram(II)-chlorid (If). Darstellung analog Ie. (80% Ausb.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']-wolfram(II)-hexafluorophosphat (Ig). 0.37 g (1 mmol) $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ werden mit 0.45 g (1 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester in 50 ml Ethanol gelöst und 1 d am Rückfluss gekocht. Es erfolgt eine Farbänderung von rot nach gelb.

Zur heligelben Lösung werden 0.18 g (1 mmol) KPF_6 in 20 ml Methanol langsam zutropft. Nach wenigen Minuten trübt sich die Lösung und es fällt ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der mit etwas Ethanol gewaschen und getrocknet wird. (90% Ausb.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']-wolfram(II)-hexafluorophosphat (Ih). Darstellung analog Ig. (90% Ausb.).

Carbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']-molybdän (II) (IIa). 0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ und 0.46 g (1 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester werden in 50 ml Toluol 1 d am Rückfluss gekocht. Die nun dunkelrote und klare Lösung wird auf ca. 10 ml eingengt, wobei ziegelrote Kristalle ausfallen, die abgefrittet, mit Toluol und Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. (58% Ausb.).

Carbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester-P,P']-molybdän(II) (IIb). 0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ und 0.47 g (1 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)-L-alanin-methylester werden vermengt und über Nacht in 30 ml Toluol am Rückfluss gekocht. Bereits beim Erwärmen beginnt die Lösung zu gasen (CO). Die zunächst rote Lösung wird allmählich blassgelb; dabei fällt ein gelber Niederschlag aus. Bei weiterem Sieden wird die Toluol-Lösung wieder rot, der gelbe Niederschlag löst sich auf und es bildet sich nach einigen Stunden eine klare dunkelrote Lösung, die auf ca. 5 ml eingengt wird. Nach Zugabe von Pentan fällt ein roter Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. (90% Ausb.).

Carbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-phenylalanin-methylester-P,P']-molybdän(II) (IIc). Darstellung analog IIb. (90% Ausb.).

Carbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']-molybdän (IId). 0.28 g (1 mmol) $(C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$ werden mit 0.5 g (1 mmol) *N,N*-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester in 30 ml Toluol gelöst. Die zunächst klare Lösung beginnt beim Erwärmen allmählich zu gasen (CO) und es fällt

innerhalb von 15–20 min ein brauner Niederschlag aus, der sich dann bei Siedetemperatur in wenigen Minuten in einen gelben Niederschlag (Id) umwandelt. Bei weiterem Sieden wird über mehrere Stunden hinweg noch 1 mmol Kohlenmonoxid abgespalten. Der gelbe Niederschlag löst sich auf und es bildet sich eine dunkelrote Lösung, die nach dem Abkühlen langsam auf ca. 10 ml eingengt wird. Es fallen hellrote Kristalle (IId) aus, die abgefrittet, mit wenig Toluol und viel Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden. (45% Ausb.).

Carbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester-P,P']-wolfram(II) (IIf). 0.37 g (1 mmol) $(C_5H_5)W(CO)_3Cl$ und 0.46 g (1 mmol) N,N'-bis(diphenylphosphino)glycin-methylester werden in 120 ml THF gelöst. Die klare rote Lösung wird 8 h bestrahlt und es werden 2 mmol CO freigesetzt. Die jetzt dunkelbraune Lösung wird auf ca. 20 ml eingengt. Nach Zugabe von Ether und Pentan fällt ein brauner Niederschlag aus, der mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. (70% Ausb.).

Carbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)[N,N-bis(diphenylphosphino)-L-valin-methylester-P,P']-wolfram(II) (IIg). UV-Bestrahlung wie bei IIf; die nach der Bestrahlung dunkelbraune Lösung wird bis zur Trockne eingengt, das verbleibende Öl in wenig Methylenchlorid aufgenommen. Nach Zugabe von Pentan fällt ein brauner Niederschlag aus, der abgefrittet mit Pentan gewaschen und getrocknet wird. (50% Ausb.).

Reduktion des koordinierten N,N-Bis(diphenylphosphino)glycin-methylesters in Gegenwart von $(OC)_4W(Ph_2P)_2NCH_2CO_2CH_3$

In eine Lösung von 0.75 g (1 mmol) $(OC)_4W(Ph_2P)_2NCH_2CO_2CH_3$ in 100 ml Ether werden 2.5 ml (2.5 mmol) etherische Lithiumaluminiumhydrid-Lösung getropft. Die Lösung trübt sich augenblicklich und es fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Nach 2 h Rühren wird mit 1 ml (40 mmol) Wasser hydrolysiert. Es wird über Nacht gerührt, wobei sich ein körniger Niederschlag bildet, der abgefrittet wird. Die etherische Lösung wird auf ca. 10 ml eingengt und soweit abgekühlt, dass das noch vorhandene Wasser ausfriert. Auf diese Weise führt das Dekantieren zu einer sehr einfachen Trennung. Beim weiteren Einengen der etherischen Lösung scheidet sich ein körniger hellgelber Niederschlag ab; durch Zugabe von Pentan wird das Produkt vollständig gefällt, abgefrittet und im Hochvak. getrocknet. (70% Ausb.).

(Gef. C, 50.42; H, 4.14; N, 1.94; $C_{30}H_{25}NO_5P_2W$ ber.: C, 49.68; H, 3.47; N, 1.93%, Molmasse 725.3). Schmp. 220–222°C. IR-Spektrum (in Cyclohexan): $\nu(CO)$ 2020, 1926, 1907 cm^{-1} . MS: $[(CO)_nW(PPh_2)_2NCH_2CH_2OH]^+$; $[(CO)_nW(PPh_2)_2NCH_2]^+$; ($n = 4, 3, 2, 1, 0$) $[W(PPh_2)_2N]^+$.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, Herrn Dr. Leidl für wertvolle Mitarbeit.

Literatur

- 1 XXVI. Mitteilung von W. Beck und Mitarbeitern über Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden. Frühere Mitteil.: Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1034; 38 (1983) 365; Chem. Ber., 116 (1983) 659 und 1364.

- 2 (a) P.W. Lednor, W. Beck und G. Thiel, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) L11; (b) P.W. Lednor, W. Beck und H.G. Fick, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) C19; (c) P.W. Lednor, W. Beck, H.G. Fick und H. Zippel, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 615; (d) H. Trampisch und W. Beck, *Z. Naturforsch.*, B, 38 (1983) 365.
- 3 E.O. Fischer und E. Moser, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 230; 5 (1966) 63.
- 4 P.M. Treichel, K.W. Barnett und R.L. Shubkin, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 449.
- 5 J.H. Cross und R.H. Fenn, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 3019; R.J. Haines, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 94.
- 6 H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 151; *Topics Current Chemistry*, 56 (1975) 67; *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 250.
- 7 K. Drauz, A. Kleemann und J. Martens, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 584.
- 8 Vgl. z.B. (a) H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600; H. Brunner und D.K. Rastogi, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 891 und dort zit. Lit.; (b) W. Beck und U. Nagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 22; (c) W. Petri, J. Meder, M. Girth-Weller, K. Bartel, V. Bejenke, G. Huttner und W. Beck, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 846.
- 9 Vgl. z.B. I. Bernal, S.J. LaPlaca, J. Korp, H. Brunner und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 382; G.M. Reisner und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) 53; A.T. Liu, W. Beck, G. Huttner und H. Lorenz, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 91 und dort zit. Lit.
- 10 H. Brunner und J. Wachter, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 721.
- 11 H. Brunner und J. Doppelberger, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 673.
- 12 H. Brunner, W.A. Herrmann und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) C11; H. Brunner und R. Lukas, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2528; H. Brunner, J. Lukassek und G. Agrifoglio, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 63.
- 13 E. Pfeiffer, J. Kuyper und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 371.
- 14 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.