

Abb. 1. Schematische Darstellung des Moleküls $[C_5H_5Ni]_4H_3$ (4); Projektion senkrecht zur Ebene Ni₂–Ni₃–Ni₄.

seine Temperaturabhängigkeit im untersuchten Bereich steht vorerst aus; möglicherweise liegt zufällige Bahnenentartung vor.

(1) und (4) sind die ersten Organometall-Vierkerncluster, die nur Wasserstoff und Cyclopentadienyl als Liganden enthalten. Alle bekannten Cyclopentadienyl-Metallcluster mit vier und mehr direkt miteinander verbundenen Metallatomen werden außer durch die C_5H_5 -Liganden zusätzlich noch durch Carbonyl- oder Heteroliganden stabilisiert. Versuche, den hydridfreien Komplex $[C_5H_5Ni]_4$, wie er unter thermolytischen Bedingungen im Massenspektrometer zumindest kurzzeitig erscheint, auf präparativem Wege darzustellen, blieben bisher erfolglos. So entstehen z.B. als Produkte einer schonenden Oxidation von (4) mit einem Unterschluß von Jod in Pyridin lediglich Nickelocen und NiJ_2 (als Pyridin-Addukt) sowie Pyridiniumjodid. Dies läßt vermuten, daß die Stabilität des Nickelclusters wesentlich von den Hydridbrücken abhängt.

5 ml Benzol gibt man Al_2O_3 (Woelm, 10 % H_2O), bis sie aufgesaugt ist, und zieht das Benzol ab. Das dunkelgrüne Feststoffgemenge wird nun in den Kopf einer mit Al_2O_3 (Woelm, 6 % H_2O) in Pentan beschickten Chromatographensäule (Weite 2 cm, Länge 80 cm) eingefüllt. Mit Pentan wird zunächst Nickelocen sowie nicht umgesetztes (3), mit Benzol anschließend (4) als dunkelgrüne Zone eluiert. Nach Abziehen des Benzols und Umkristallisation aus Äther/Pentan (1:3) unter Tiefkühlung erhält man 150 mg (6%) analysenreines (4).

Eingegangen am 13. August 1973 [Z 928]

[1] J. Müller u. H. Dorner, Angew. Chem. 85, 867 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 843 (1973).

[2] H. Brunner, J. Organometal. Chem. 14, 173 (1968).

[3] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. Naturforsch. 10b, 598 (1955).

[4] H. D. Kaesz u. R. B. Saillant, Chem. Rev. 72, 231 (1972).

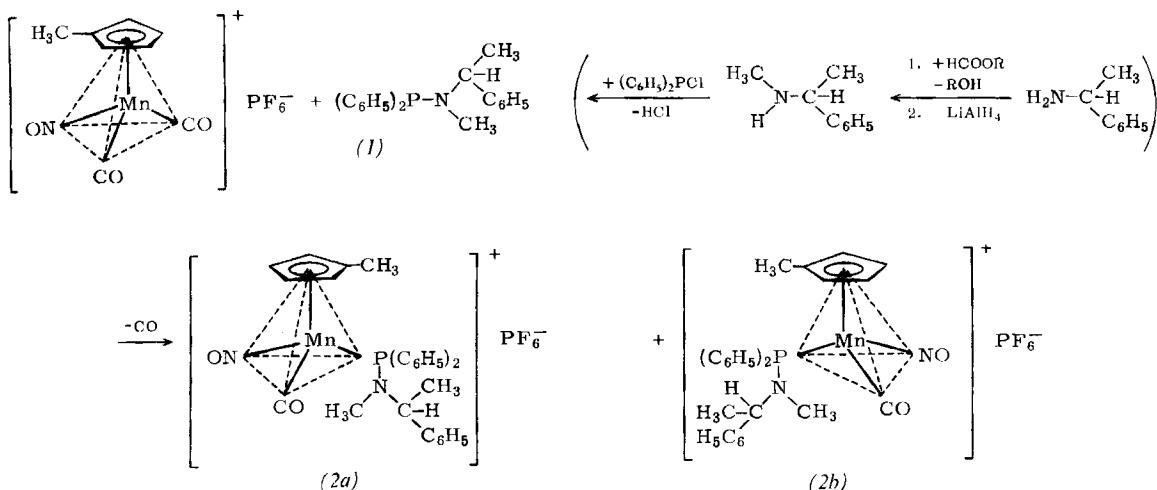
[5] G. Huttner u. H. Lorenz, Chem. Ber., im Druck.

[6] H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3273 (1968).

Direkte Synthese und Trennung diastereomerer Phosphan-Mangan-Komplexe^[1]

Von Henri Brunner und Wolfgang Rambold^[*]

Zur Darstellung diastereomerer Organometallverbindungen der Übergangselemente haben sich bisher folgende optisch aktive Hilfsstoffe als geeignet erwiesen: Das Mentholat-Ion $OC_{10}H_{19}^-$ ^[2, 3], das Isocyanid $C\equiv NCH(CH_3)(C_6H_5)$ ^[3], das Amin $H_2NCH(CH_3)(C_6H_5)$ ^[4] sowie Chelat-Schiff-Basen des 2-Pyridinaldehyds und 2-Pyrrolaldehyds mit α -Phenyläthylamin^[3]. Da Phos-



Arbeitsvorschrift:

Sämtliche Arbeiten müssen unter Stickstoff durchgeführt werden.

Eine Lösung von 2 ml (20 mmol) (3) und 2.7 g $AlCl_3$ in 80 ml THF wird langsam zu 0.76 g (20 mmol) $LiAlH_4$ und 2.7 g $AlCl_3$ in 110 ml THF getropft, wobei ein Farbumschlag von dunkelrot nach schwarzgrün zu beobachten ist. Nach 2 h Rühren wird mit 200 ml Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert und ausgeäthert. Waschen der Ätherphase mit $NaHCO_3$ -Lösung, Trocknen mit Na_2SO_4 , Abziehen des Äthers. Zur Lösung des schwarzen Rückstandes in

phane ausgezeichnete Liganden in Übergangsmetallkomplexen niedriger Oxidationsstufe sind, sollten sich optisch aktive Phosphane für die direkte Einführung der Diastereomeriebeziehung universell anwenden lassen.

Bei der Umsetzung des aus (S)-(-)- $H_2NCH(CH_3)(C_6H_5)$ ^[5] erhaltenen sekundären Amins (S)-(-)-(CH₃) $HNC(H_3)(C_6H_5)$ ^[5] mit Diphenylchlorphosphoran zum Phosphan (1) ist das Asymmetriezentrum nicht beteiligt;

[*] Prof. Dr. H. Brunner und Dipl.-Chem. W. Rambold
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

der so bequem zugängliche potentielle Ligand (*I*) ist daher optisch rein.

Reaktion von $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]^+PF_6^-$ mit $P(C_6H_5)_3$ ergibt das Monosubstitutionsprodukt $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]P(C_6H_5)_3^+PF_6^-$ ^[6]. Entsprechend verdrängt (*I*) in $[CH_3C_5H_4Mn(CO)_2NO]^+PF_6^-$ (KBr; ν_{CO} 2150 und 2100 cm^{-1} ; ν_{NO} 1860 cm^{-1}) eine der beiden enantiotopen CO-Gruppen. Dabei bildet sich ein Diastereomerenpaar (*2a*)/(*2b*), das aufgrund von Löslichkeitsunterschieden getrennt werden kann. Die optische Reinheit der bei den einzelnen Trennschritten erhaltenen Fraktionen lässt sich NMR-spektroskopisch bestimmen, da sich die beiden Diastereomere in ihren 1H -NMR-Spektren unterscheiden.

(*2a*) und (*2b*) zeigen identische IR-Spektren (KBr): ν_{CO} 2060 cm^{-1} ; ν_{NO} 1795 cm^{-1} . Ihre spezifischen Drehwerte und 1H -NMR-Parameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Spezifische Drehwerte und 1H -NMR-Daten von (*I*), (*2a*) und (*2b*).

	(<i>I</i>)	(<i>2a</i>)	(<i>2b</i>)
Spezifische Drehwerte:	(ca. 15 mg/ml, CH_2Cl_2)	(ca. 4 mg/ml, CH_2Cl_2 ; 100% opt. rein)	(ca. 4 mg/ml, CH_2Cl_2 ; 70% opt. rein)
$[\alpha]^{25}_{D_9} =$	+ 57	+ 256	-162
$[\alpha]^{23}_{D_9} =$	+ 64	+ 307	-208
$[\alpha]^{25}_{D_6} =$	+ 72	+ 495	-315
$[\alpha]^{25}_{D_6} =$	+ 156	-1470	+ 806
$[\alpha]^{23}_{D_5} =$	+ 340		
1H -NMR	(C_2Cl_4 ; T 60)	($[D_6]$ -Aceton; XL 100)	($[D_6]$ -Aceton; XL 100)
	[a] Zuordnung	[a] Zuordnung	[a] Zuordnung
	$^{28}47(3); 8 [b]$ $C—CH_3$	$^{28}36(3); 7 [b]$ $C—CH_3$	$^{28}40(3); 7 [b]$ $C—CH_3$
	$^{27}82(3); 3 [d]$ $N—CH_3$	$^{m}7.90(3); [c]$ $C_5H_4—CH_3$	$^{m}7.90(3); [c]$ $C_5H_4—CH_3$
	$^{m}5.40(1); 8 [b]$ $C—H$	$^{27}46(3); 9 [d]$ $N—CH_3$	$^{27}48(3); 9 [d]$ $N—CH_3$
	$^{m}2.77(15); \{ C—C_6H_5$	$^{m}5.17(1); C—H$	$^{m}5.17(1); C—H$
	$\{ P(C_6H_5)_2$	$^{m}5.01\}$	$^{m}5.01\}$
		$^{m}4.70(4); C_5H_4$	$^{m}4.70(4); C_5H_4$
		$^{m}4.37\}$	$^{m}4.37\}$
		$^{1}2.64(5); C—C_6H_5$	$^{1}2.60(5); C—C_6H_5$
		$^{m}2.31(10); P(C_6H_5)_2$	$^{m}2.31(10); P(C_6H_5)_2$

[a] τ -Werte (rel. Int.), TMS intern; Kopplungskonstanten [Hz] – Multiplizitäten: Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten.

[b] $J_{CH—CH_3}$. [c] Unter Aceton-Signal. [d] J_{PNCH_3} .

Wie die Enantiomere (+)- und (-)- $[C_5H_5Mn(CO)_2NO]P(C_6H_5)_3^+$ sind auch die optisch aktiven Diastereomere (*2a*) und (*2b*) konfigurationsstabil^[7]. Die Drehwerte ihrer Lösungen bleiben bei Ausschluß von Licht und Luftsauerstoff längere Zeit konstant.

Darstellung von (S)-(+)- $(C_6H_5)_2PN(CH_3)CH(CH_3)(C_6H_5)$ (*I*)

(S)-(-)- α -Phenyläthylamin wird mit $HCOOC_2H_5$ formyliert und anschließend mit $LiAlH_4$ zu (S)-(-)- $(CH_3)HNCH(CH_3)(C_6H_5)$ ^[5] reduziert: $[\alpha]^{25}_D = -82^\circ$ (in Substanz, $d^{25} = 0.92 \text{ g/cm}^3$).

Zu 30 g (0.22 mol) dieses Amins in 200 ml Diäthyläther lässt man bei 0–5°C innerhalb von 2 h unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit eine Lösung von 18.4 g (0.08 mol) frisch destilliertem Diphenylchlorphosphoran in 50 ml Äther zutropfen. Die Reaktionsmischung wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, nach Abfiltrieren des Aminhydrochlorids das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand dreimal mit 30 ml Pentan extrahiert. Aus dem auf 20 ml eingeengten Extrakt wird zunächst bei –20°C restliches Hydrochlorid, sodann am Hochvakuum das Lösungsmittel und überschüssiges Amin entfernt. Ausbeute an (*I*) 93%; Massen-

spektrum: Molekül-Ion m/e 319, rel. Int. 72% (bezogen auf m/e 262, rel. Int. 100%).

Darstellung der diastereomeren Komplexsalze (*2*)

1.57 g (4.3 mmol) $[CH_3C_5H_4Mn(CO)_2(NO)]^+PF_6^-$ in 50 ml Aceton werden unter Luftausschluß bei Raumtemperatur mit 1.38 g (4.3 mmol) (*I*) in 20 ml Aceton vereinigt (heftige CO-Entwicklung). Nach 4 h filtriert man die Lösung und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in 5 ml CH_2Cl_2 an Sephadex LH 20/ CH_2Cl_2 chromatographiert. Bei der Entfernung von CH_2Cl_2 bildet sich ein öliger Rückstand, der durch Röhren in Pentan in pulveriger Form überführbar ist. In 30 ml Methanol löst sich nur ein Teil des gelben Salzes. Die schwerer lösliche Fraktion wird in Aceton gelöst und unter Zugabe von Äther (bis zur beginnenden Kristallisation) auf –20°C abgekühlt. Diese Trennoperation wird mit dem entstehenden Kristallisat

wiederholt. Dabei erhält man das schwerer lösliche (+)-drehende Diastereomer (*2a*) optisch rein (1H -NMR). Ausbeute ca. 10%; Zers. 145°C. Die bei der ersten Fraktionierung erhaltene Methanol-Lösung wird auf 3 ml eingeengt und bei –20°C der Kristallisation unterworfen. Nach Wiederholung dieses Trennschritts enthält die Restlösung das leichter lösliche (–)-drehende Diastereomer (*2b*), laut 1H -NMR-Untersuchung verunreinigt mit etwa 15% (*2a*). Ausbeute ca. 15%; Zers. 130°C.

Eingegangen am 26. Juli 1973 [Z 923]

[1] 23. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: H. Brunner u. W. A. Herrmann, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] H. Brunner, Angew. Chem. 83, 274 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 249 (1971).

[3] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Z. Naturforsch., im Druck, und frühere Mitteilungen dieser Reihe.

[4] A. Davison u. D. L. Reger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9231 (1972).

[5] O. Cervinka, E. Kroupova u. O. Belovsky, Z. Chem. 8, 24 (1968).

[6] H. Brunner u. H.-D. Schindler, J. Organometal. Chem. 19, 135 (1969); R. B. King u. A. Efraty, Inorg. Chem. 8, 2374 (1969); T. A. James u. J. A. McCleverty, J. Chem. Soc. A 1970, 850.

[7] H. Brunner u. H.-D. Schindler, J. Organometal. Chem. 24, C7 (1970).