

Fig. 2. FT-FIR-Spektren von Cr/Ar-Matrizes bei Cr:Ar-Verhältnissen von ca.  $1:10^3$  (A),  $2.5:10^4$  (B) und  $1:10^4$  (C); die Matrizes wurden bei 12 K kondensiert und bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich lange getempert (Angaben in der Fig.). Signal/Signal-Rauschen bei  $200\text{ cm}^{-1} = 0.5\%$ .

fekte und Beiträge von Isotopomeren sowie von Strukturisomeren (Winkel schwankt zwischen  $100$  und  $150^\circ$  in frisch kondensierten Matrizes sowie  $60$  und  $80^\circ$  in getemperten ( $40\text{ K}$ ) Proben) erklären. Im Gegensatz dazu ergibt  $\text{Cr}_3$  in Ar bei hoher Verdünnung besser aufgelöste FIR-Spektren mit schmalen Banden (Fig. 2C), so daß die  $\text{Cr}_3$ -Cluster (Winkel von  $60$  bis mindestens  $130^\circ$ ) besser identifiziert werden können. Die Isomere mit größeren Winkeln ( $100$ – $130^\circ$ ) werden bei der Kondensation ( $12\text{ K}$ , hohe Verdünnung) bevorzugt gebildet; die Isomere mit kleineren Winkeln ( $60$ – $90^\circ$ ) entstehen dann vor allem beim Tempern auf  $40\text{ K}$ .

Wir konnten erstmals demonstrieren, daß sich mit der FT-FIR-Spektroskopie Schwingungseigenschaften, Strukturen und Wechselwirkungen mit dem Träger bei Liganden-freien Metall-Clustern untersuchen lassen. Die so erhaltenen Ergebnisse ergänzen die Befunde von Raman-, Resonanz-Raman- und Resonanz-Fluoreszenz-spektroskopischen Studien<sup>[7–9]</sup>.  $\text{Cr}_3$  kann in Ar- und Xe-Matrizes in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration und der thermischen Behandlung in Strukturen vom gleichseitigen Dreieck bis zur fast linearen Anordnung vorliegen (Fig. 4). Der  $\text{Cr}_3$ -Cluster muß folglich einem äußerst flachen Minimum auf der Energiehyperfläche entsprechen<sup>[16]</sup>. Leichte Variation der experimentellen Bedingungen kann eine drasti-

sche Veränderung der Struktur des Clusters hervorrufen. Die Ergebnisse unterstreichen, daß selbst schwache Wechselwirkungen zwischen einem Träger und molekularen Metall-Clustern die elektronischen Eigenschaften, das Schwingungsverhalten und die Struktur solcher Träger-fixierter Cluster stark beeinflussen<sup>[17]</sup>.

Eingegangen am 5. Oktober 1982 [Z 168]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 92–113

- [7] W. Schulze, H. U. Becker, R. Minkwitz, K. Manzel, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 59; W. Krasser, U. Kettler, P. S. Bechthold, *ibid.* 86 (1982) 223.
- [8] M. Moskovits, D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2267.
- [9] K. Manzel, W. Schulze, F. W. Froben, *Chem. Phys. Lett.* 82 (1981) 557; K. Manzel, U. Engelhardt, H. Abe, W. Schulze, F. W. Froben, *ibid.* 77 (1981) 514; V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 42; F. Ahmed, E. R. Nixon, *ibid.* 75 (1981) 110; V. E. Bondybey, G. P. Schwartz, J. E. Griffiths, *J. Mol. Spectrosc.* 89 (1981) 328; D. D. Stranz, R. K. Khanna, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2116.
- [11] G. A. Ozin, W. Klotzbücher, *J. Mol. Catal.* 3 (1977/78) 195; *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2101; *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2262.
- [16] H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4657.
- [17] V. E. Bondybey, L. E. Brus, *Adv. Chem. Phys.* 36 (1980) 269; G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *ACS Symp. Ser.*, im Druck; G. A. Ozin, F. Hugues, D. F. McIntosh, *ACS Symp. Ser.*, im Druck, zit. Lit.

### Chromatographische Enantiomerentrennung von cyclischen organischen Verbindungen an einer $\Lambda$ -Tris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)-Montmorillonit-Säule

Von Akihiko Yamagishi\* und Ryuichiro Ohnishi

Für die chromatographische Trennung enantiomerer organischer Verbindungen gibt es mehrere Methoden<sup>[1]</sup>. Wir verwendeten als Adsorbens erstmals einen Ton, der durch einen optisch aktiven Metallkomplex modifiziert wurde.

Eine Säule (1.2 cm äußerer Durchmesser, 3 cm Länge) wurde mit Natriummontmorillonit gefüllt, dessen Kationen zu 67% durch  $\Lambda\text{-Ru(phen)}_3^{2+}$ <sup>[2]</sup> ersetzt waren ( $\Lambda = R$ -Enantiomer). Auf diese Säule wurden etwa 100 mg der zu

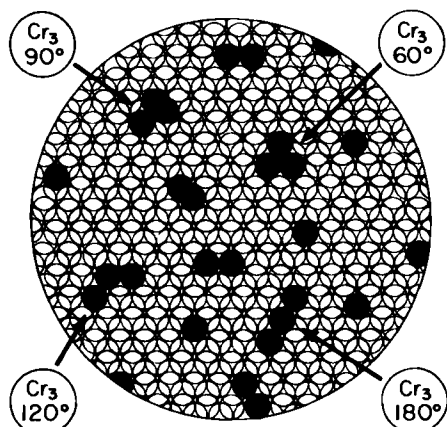


Fig. 4. Mögliche Strukturen (schematisch) von  $\text{Cr}_3$ -Clustern in Ar- oder Xe-Matrizes.

[\*] Dr. A. Yamagishi  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Hokkaido University, Sapporo 060 (Japan)  
Dr. R. Ohnishi  
Research Institute for Catalysis  
Hokkaido University, Sapporo 060 (Japan)

trennenden Enantiomere gegeben; danach wurde mit Wasser eluiert (0.02 mL min<sup>-1</sup>). Die Konzentrationen der Enantiomere wurden in jeder Fraktion UV- und ORD-spektroskopisch ( $\lambda = 210\text{--}700\text{ nm}$ ) gemessen.

Zuerst prüften wir acyclische ( $\pm$ )- $\alpha$ -Aminosäuren wie Alanin, Serin, Threonin, Asparagin und Lysin. Die Gesamtmenge jeder dieser Aminosäuren wurde in den ersten 4 mL eluiert. In den Eluatien trat keinerlei optische Aktivität auf (Fehlerrgrenze  $0.01^\circ\text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 210\text{--}700\text{ nm}$ ), d. h. diese Verbindungen wurden nicht in Enantiomere zerlegt. Das Eluat von ( $\pm$ )-Prolin zeigte dagegen ein ORD-Spektrum. Wie die Aminosäureanalyse ergab, enthielt das Eluat ausschließlich Prolin als gelösten Stoff. Demnach hatte sich weder Prolin zersetzt noch wurde der Ligand des Rutheniumkomplexes während der Elution ausgetauscht. Die molare Drehung bei 250 nm ( $[m]_{250}$ ) veränderte sich mit steigendem Elutionsvolumen von einem negativen Anfangswert ( $-33^\circ$ ) zu einem positiven Endwert ( $+34^\circ$ ). Da  $[m]_{250}$  für (S)-Prolin  $-880^\circ$  beträgt, schließen wir, daß zuerst (S)-Prolin mit 3.8% und zum Schluß (R)-Prolin mit 3.9% Enantiomerenreinheit eluiert wird. Diese Werte stiegen auf 14 bzw. 16%, wenn die Fraktionen von  $V = 0\text{--}3\text{ mL}$  und  $3\text{--}7\text{ mL}$  nochmals chromatographiert wurden.

Wir versuchten daraufhin die Enantiomerentrennung anderer cyclischer organischer Verbindungen: Fünf (Tabelle 1) ließen sich trennen, fünf weitere (Xylose, 2-Methylpiperidin, 2-Ethylpiperidin, 3-Piperidincarbonsäure und  $\alpha$ -Acetylbutyrolacton) nicht.

Tabelle 1. Enantiomerentrennung an einer  $\Lambda$ -Ru(phen)<sub>3</sub><sup>2+</sup>-Montmorillonit-Säule [a].

Verbindung	$[m]_\lambda$ [b] ee [%] [c]	$\lambda$ [nm]	Konfiguration
Prolin	$-33 (+34)$ [3.8 (3.9)]	250	S(R)
5-Oxoprolin	$+390 (-1000)$ [12 (30)]	230	R(S)
5-Methyl-2-pyrrolidinon	$+250 (-560)$ [19 (43)]	230	S(R)
$\gamma$ -Valerolacton	$+20 (-39)$ [15 (29)]	250	R(S)
2-Piperidincarbonsäure	$-11 (+54)$ [6.8 (33)]	300	S(R)
4-Thiazolincarbonsäure	$-20 (+98)$ [2.3 (12)]	300	S(R)

[a] Eluens: Wasser. [b] Drehwerte der ersten bzw. der letzten Fraktion sind ohne bzw. in runden Klammern angegeben. [c] In eckigen Klammern sind die entsprechenden Enantiomerenreinheiten (ee) angegeben.

Nach diesen Befunden sind Ton-Metallchelate-Addukte vielversprechende Adsorbentien für die chromatographische Enantiomerentrennung organischer Verbindungen. Zusätzlich interessieren die Systeme als Modelle für die Verbreitung der Chiralität in der Natur während der chemischen Evolution. Ton, einmal durch optisch aktive Metallkomplexe modifiziert, könnte in der Tat die Enantiomerentrennung von Aminosäuren bewirken haben.

Eingegangen am 7. September,  
in veränderter Fassung am 19. November 1982 [Z 144]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 140–147

- [1] P. E. Hare, E. Gil-Av, *Science* 204 (1979) 1226; V. A. Davankov, Yu. A. Zolotarev, A. A. Kurganov, *J. Liq. Chromatogr.* 2 (1979) 1191; G. Blaschke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 14; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 13; V. Schurig, R. Weber, *J. Chromatogr.* 217 (1981) 51.  
[2] A. Yamagishi, R. Ohnishi, M. Soma, *Chem. Lett.* 1982, 85; A. Yamagishi, R. Ohnishi, *J. Chromatogr.* 245 (1982) 213; *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4233.

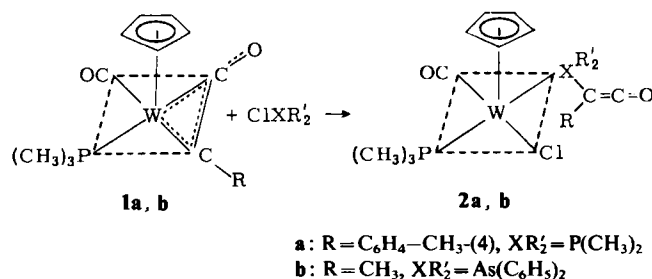
## Erzeugung und Stabilisierung von Phosphanyl- und Arsanylketenen in der Koordinationssphäre von Wolfram<sup>[1]\*\*</sup>

Von Fritz Roland Kreißl\*, Mathias Wolfgruber,  
Werner Sieber und Helmut Guido Alt

Ketene des allgemeinen Typs  $\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{O}$ , bei welchen R und/oder R' über ein Element der Hauptgruppen 4 (Si, Ge, Sn) oder 6 (O, S) an das terminale Keten-C-Atom gebunden sind oder bei denen R und oder R' Elemente der Hauptgruppe 7 (F, Cl, Br) sind, wurden in großer Vielfalt hergestellt und eingehend charakterisiert<sup>[2]</sup>. Für Analoga mit Elementen der 5. Hauptgruppe gibt es nur einige Phthalimidoketene<sup>[9]</sup> als Beispiele; Phosphoranylidketene  $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ <sup>[11]</sup> und deren Metallkomplexe sind dagegen als Ylide anzusehen. Erstmals gelang nun die Synthese phosphor- und arsensubstituierter Ketene in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls und deren Stabilisierung als Liganden.

Die Abspaltung der Ketenfunktion aus  $\eta^2$ -Ketenidkomplexen  $[\eta^2\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}\text{W}(\eta^2\text{-C(R)CO})]$ <sup>[14]</sup> mit halogenhaltigen Verbindungen wie Dichlormethan oder Thionylchlorid<sup>[1]</sup> bewährte sich bereits zur Herstellung neuartiger Ketenderivate. Analog sollten Reaktionen mit halogenierten Phosphanen und Arsanen einen präparativen Zugang zu Phosphanyl- bzw. Arsanylketenen eröffnen.

Die Umsetzung von Chlor(dimethyl)phosphan mit Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram **1a** sowie von Chlor(diphenyl)arsan mit Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -methylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram **1b** führt in Dichlormethan bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den Phosphanyl- bzw. Arsanylketenkomplexen **2a** bzw. **2b**.



Der Befund, daß trotz Variation von R, X und R' gleichartige Ketenkomplexe entstehen, läßt eine größere Anwendungsbreite dieser Synthese erwarten.

Bei ca.  $-78^\circ\text{C}$  führt die Umsetzung von **1a** zu **2a** über eine isolierbare Zwischenstufe mit WCP-Dreiring<sup>[16]</sup>. Die erwartete Ablösung des Ketenliganden vom Metall konnte nicht beobachtet werden. Die Ketenstruktur wurde für **2a** zusätzlich durch Addition von Methanol und Dimethylamin gesichert.

Die Addition eines Protons am prochiralen C-Atom erzeugt ein zweites chirales Zentrum im Molekül, weshalb **3** und **4** als Diastereomerenmische erhalten werden. Dies äußert sich vor allem in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die – au-

[\*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt  
Laboratorien für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 4, D-8580 Bayreuth

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie unterstützt. Besonderer Dank gilt Prof. Dr. E. O. Fischer für wertvolle Institutsmittel sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die Elementaranalysen.