

trennenden Enantiomere gegeben; danach wurde mit Wasser eluiert ( $0.02 \text{ mL min}^{-1}$ ). 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 Eluatentrat keinerlei optische Aktivität auf (Fehlergrenze  $0.01^\circ \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 210\text{--}700 \text{ nm}$ ), 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% Enantiomereneinheit 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	$[m]_d$ [b] $ee$ [%] [c]	$\lambda$ [nm]	Konfiguration
Prolin	$-33 (+34)$ [3.8 (3.9)]	250	<i>S</i> ( <i>R</i> )
5-Oxoprolin	$+390 (-1000)$ [12 (30)]	230	<i>R</i> ( <i>S</i> )
5-Methyl-2-pyrrolidon	$+250 (-560)$ [19 (43)]	230	<i>S</i> ( <i>R</i> )
$\gamma$ -Valerolacton	$+20 (-39)$ [15 (29)]	250	<i>R</i> ( <i>S</i> )
2-Piperidincarbonsäure	$-11 (+54)$ [6.8 (33)]	300	<i>S</i> ( <i>R</i> )
4-Thiazolincarbonsäure	$-20 (+98)$ [2.3 (12)]	300	<i>S</i> ( <i>R</i> )

[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 Enantiomereneinheiten (*ee*) angegeben.

Nach diesen Befunden sind Ton-Metallchelat-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 bewirkt 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.

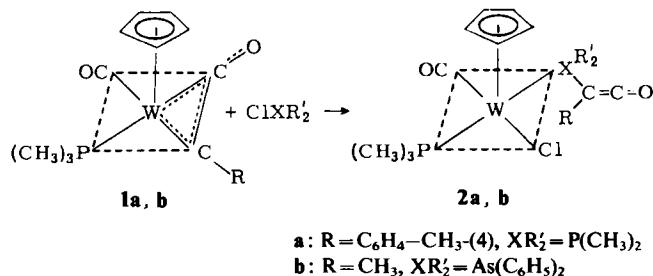
## Erzeugung und Stabilisierung von Phosphanyl- und Arsanylketenen in der Koordinationssphäre von Wolfram<sup>[1]\*\*</sup>

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

Ketene des allgemeinen Typs RR'C=C=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 R<sub>3</sub>P=C=C=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 [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO){P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}W( $\eta^2$ -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.

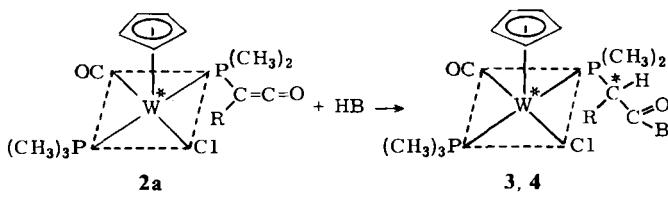
Bei ca.  $-78^\circ \text{C}$  führt die Umsetzung von **1a** zu **2a** über eine isolierbare Zwischenstufe mit WCP-Dreiring<sup>[16]</sup>. Die erwartete Ablösung des Ketenliganden vom Metall konnte nicht beobachtet werden. Die Ketenstruktur wurde für **2a** zusätzlich durch Addition von Methanol und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

Die Addition eines Protons am prochiralen C-Atom erzeugt ein zweites chirales Zentrum im Molekül, weshalb **3** und **4** als Diastereomerengemische 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.



3: B = OCH<sub>3</sub>; 4: B = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ber für die PCH<sub>3</sub>-Protonen – jeweils den doppelten Satz von Signalen aufweisen. In den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren treten jeweils zwei Dubletts für die P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe auf.

Die diamagnetischen Komplexe **2a–4** werden als orangefarbene, in Dichlormethan, Ether und Pentan lösliche Feststoffe isoliert, deren Zusammensetzung und Struktur durch Elementaranalyse, IR- sowie <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren gesichert ist. Charakteristisch für **2a** und **2b** sind im IR-Spektrum eine sehr scharfe, intensive Absorption bei 2100 cm<sup>-1</sup> sowie im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum die Signale im typischen Verschiebungsbereich für Keten-C-Atome [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20 °C; **2a**: δ = 184.8 (*J*(<sup>31</sup>P–<sup>13</sup>C) = 21.5 Hz), 39.2 (39.6); **2b**: δ = 185.0 (20.4)]. In den Massenspektren (EI, 70 eV) von **2**, **3** bzw. **4** findet sich neben dem Molekülion jeweils ein Fragmention bei *m/z* 388, welches auf die Abspaltung des intakten Keten-, Ester- bzw. Amidliganden schließen lässt. Dies deutet die Möglichkeit einer präparativen Gewinnung freier Phosphanyl- und Arsanylketene an.

Eingegangen am 27. September,  
in veränderter Fassung am 10. Dezember 1982 [Z 157]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 148–155

- [1] 11. Mitteilung der Reihe „Übergangsmetallketenverbindungen“. – 10. Mitteilung: F. R. Kreißl, W. Sieber, M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch., B* 37 (1982) 1485.
- [2] S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 1 and 2*. Wiley, Chichester 1980.
- [9] S. Winter, H. Pracejus, *Chem. Ber.* 99 (1966) 151.
- [11] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349.
- [14] W. Uedelhoven, K. Eberl, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3376.
- [16] M. Wolfgruber, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Erweiterung dreigliedriger Heterocyclen zu fünfgliedrigen cyclischen Carbenen – neue Reaktionen von Aziridin, Oxiran und Thiiran mit den CO- und CS-Liganden in Eisen-, Ruthenium- und Mangankomplexen\*\*

Von Mono M. Singh und Robert J. Angelici\*

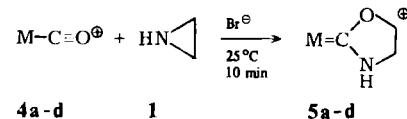
Aziridin **1**, Oxiran **2** und Thiiran **3** reagieren mit Carbonylmetallkomplexen unter Ringöffnung; die Umsetzung beginnt an den Metallzentren<sup>[3,4b]</sup>. Über die direkte Reaktion von CO- oder CS-Liganden mit **1**, **2** oder **3** ist dagegen nichts bekannt. Wir beschreiben nun einige neue Reaktionen von **1**, **2** und **3** mit diesen Liganden zu cyclischen, metallgebundenen Carbenen. So bildet **1** die cyclischen Amino(oxy)carbene **5a–d**, wenn man es mit den Metallverbindungen **4a–d** und dem Ammoniumbromid

[\*] Prof. Dr. R. J. Angelici, Dr. M. M. Singh

Department of Chemistry and Ames Laboratory U.S., DOE  
Iowa State University, Ames, IA 50011 (USA)

[\*\*] Das Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das U. S. Department of Energy betrieben (Kontakt Nr. W-7405-Eng-82). Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division, unterstützt.

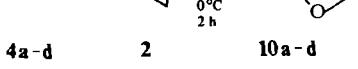
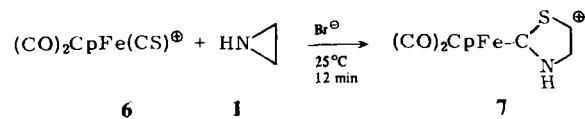
Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup> im Molverhältnis 1:1:1 in CH<sub>3</sub>CN umsetzt.



**a**, M = CpFe(CO)<sub>2</sub>; **b**, M = CpMn(CO)(NO);  
**c**, M = CpRu(CO)<sub>2</sub>; **d**, M = CpFe(CO)(PPh<sub>3</sub>); Anionen: PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

**5a–d** werden als kristalline Hexafluorophosphate in 98%<sup>[7]</sup>, 87%<sup>[7]</sup>, 87% bzw. 70% Ausbeute durch Extraktion des vakuumgetrockneten Rückstandes mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Fällen mit Ether bei -20 °C erhalten. Auch andere Halogenide wie Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, NaBr, (nBu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> und (nBu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>I<sup>-</sup> katalysieren die Reaktion von **1** mit **4a**. Bei Verringerung der Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>-Konzentration auf ein Zehntel wird **5a** noch in 80% Ausbeute erhalten.

Bei der Umsetzung von **1** mit dem Carbonyl(thiocarbonyl)-Komplex **6** entsteht in Gegenwart von Br<sup>-</sup> das cyclische Amino(oxy)carben **7** in 83% Ausbeute.



Mit **2** im Überschuss bilden **4a–d** in Gegenwart von Br<sup>-</sup> in Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH als Solvens die cyclischen Dioxy carbene **10a–d** in 81%<sup>[7]</sup>, 80%, 73% bzw. 81% Ausbeute. Über 70% an **10a**, **10b** und **10d** entstehen auch in Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH.

Anders als **1** und **2** reagiert **3** nicht mit **4a–d** zum cyclischen Oxy(thio)carben. Wir erhielten jedoch mit **6** in Gegenwart von NaBr das Dithiocarben **13**<sup>[10]</sup>.

Alle Komplexe der cyclischen Carbene wurden als PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze durch Elementaranalyse, IR- und <sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Daten charakterisiert. Die Bildung von Carbenliganden geht schlüssig aus den <sup>13</sup>C-NMR-Signalen des Carbenkohlenstoffatoms hervor [(CD<sub>3</sub>CN), **5a–d**: δ = 220.24, 228.56, 206.28, 234.20; **10a–d**: δ = 242.51, 253.43, 227.08, 254.00; **7**: δ = 234.36; **13**: δ = 295.40].

Eingegangen am 4. Oktober,  
in veränderter Fassung am 19. November 1982 [Z 166]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1983*, 184–192

[3] W. P. Giering, M. Rosenblum, J. Tancrede, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7170.

[4] b) W. Danzer, W. P. Fehlhammer, A. T. Liu, G. Thiel, W. Beck, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1682, zit. Lit.

[7] H. Motschi, R. J. Angelici, *Organometallics* 1 (1982) 343.

[10] F. B. McCormick, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1111.