

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, L¹⁾

Arylrotation in $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Thioamidato-Komplexen

Henri Brunner*, Elisabeth Bauer und Joachim Wachter

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

Eingegangen am 4. April 1977

In den Thioamidato-Komplexen $C_5H_5(CO)_2MoSC(R)NR'$ mit $R' = CH_3, C_6H_5, CH(CH_3)_2, CH_2C_6H_5, (S)-CH(CH_3)(C_6H_5)$, in denen R ein *o*-substituierter Aromat ($2-CH_3C_6H_4, 2-CH_3OC_6H_4$ oder 1-Naphthyl) ist, lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch Atropisomere A und B nachweisen, die sich in der gegenseitigen Stellung von *o*-Substituent und C_5H_5 -Rest unterscheiden. Aus dem Gang der NMR-spektroskopisch bestimmten Barrieren für die NSC–Aryl-Rotation folgt, daß der große *o*-Substituent am Schwefelatom vorbeidreht und für die Rotationsbehinderung die Wechselwirkung des *o*-Wasserstoffatoms mit dem NR'-Rest ausschlaggebend ist. Dies wird durch das Verhalten des 2,6-*o*-disubstituierten Mesityl-Komplexes 4 und den Vergleich der Thioamidato-Komplexe mit entsprechenden Dithiocarboxylato- und Amidino-Komplexen bestätigt.

Optically Active Transition Metal Complexes, L¹⁾

Aryl Rotation in $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Thioamidato Complexes

In the thioamidato complexes $C_5H_5(CO)_2MoSC(R)NR'$ with $R' = CH_3, C_6H_5, CH(CH_3)_2, CH_2C_6H_5, (S)-CH(CH_3)(C_6H_5)$, in which R is an *o*-substituted aryl ($2-CH_3C_6H_4, 2-CH_3OC_6H_4$, or 1-naphthyl), atropisomers A and B can be shown to exist by ¹H NMR spectroscopy. The isomers differ in the mutual arrangement of the *o*-substituent and the C_5H_5 group. From the trend of the NMR spectroscopically determined barriers for the NSC–aryl rotation it follows that the large *o*-substituent passes by the sulfur atom and that the hindrance to rotation is due to the interaction of the *o*-hydrogen atom with the NR' group. This is supported by the behaviour of the 2,6-*o*-disubstituted mesityl complex 4 and by comparison of the thioamidato complexes with corresponding dithiocarboxylato and amidino complexes.

Einleitung

Thioamide $SC(R)NHR'$ lassen sich unter Abgabe des NH-Protons als über S und N gebundene Chelatliganden in annähernd quadratisch-pyramidale Komplexe des Typs $C_5H_5(CO)_2MoSC(R)NR'$ einbauen^{1–7)}. Dabei wird aus dem im freien Thioamid vor-

¹⁾ IL. Mitteil.: M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 137, 329 (1977).

²⁾ H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber. 110, 721 (1977).

³⁾ H. Brunner, K. K. Mayer und J. Wachter, Chem. Ber. 110, 730 (1977).

⁴⁾ H. Brunner und J. Wachter, Angew. Chem. 88, 342 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 316 (1976).

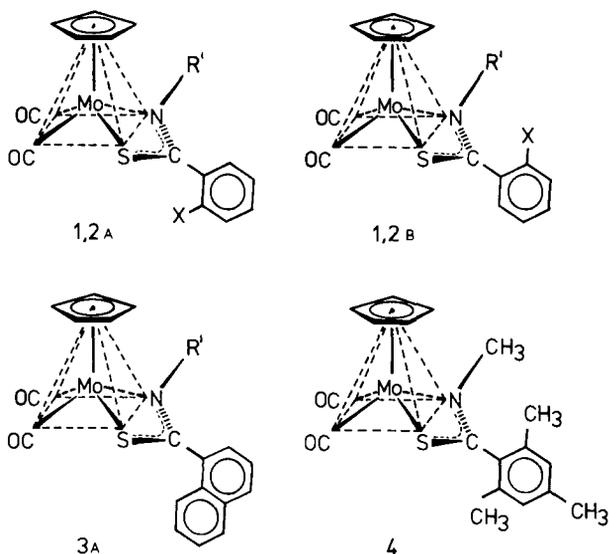
⁵⁾ H. Brunner, W. A. Herrmann und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 107, C11 (1976).

⁶⁾ H. Brunner, Chem. Unserer Zeit, im Druck.

⁷⁾ H. Brunner, Top. Curr. Chem. 56, 67 (1975).

liegenden *E-Z*-Gleichgewicht die ungünstige *E*-Konformation mit *cis*-Stellung von R und R' im Komplex fixiert^{8,9}. Wie in allen quadratisch pyramidalen Komplexen $C_5H_5(CO)_2MoLL'$ mit einem unsymmetrischen Chelatliganden LL' ist das Mo-Atom auch in den Thioamidato-Komplexen $C_5H_5(CO)_2MoSC(R)NR'$ ein Asymmetriezentrum^{6,7}. Die beiden unterschiedlichen Konfigurationen am Zentralmetall, von denen in Schema 1 jeweils nur die (*S*)-Konfiguration^{1,10} abgebildet ist, wandeln sich ineinander um, wie ¹H-NMR-spektroskopisch und polarimetrisch gezeigt werden konnte^{2,6,7}.

Schema 1



X	CH ₃	OCH ₃			
	1	2			
R'	CH ₃	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	(<i>S</i>)-CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)
	a	b	c	d	e

C 112/77

Bei der Einführung von *o*-substituierten aromatischen Resten kann sich der Aromat weder in den freien Thioamiden noch in den Chelatkomplexen 1–4 koplunar zur Thioamidgruppierung einstellen. Diese Tatsache wird bereits seit langem zur Bestimmung der Barrieren für die Arylrotation in entsprechend substituierten Aromaten benutzt^{11,12}. Für die Komplexe 1–3 in der (*S*)-Konfiguration am Mo-Atom ergeben sich bei Annahme senkrechter Orientierung des Arylrestes gegenüber dem Chelatring die Konformations-

⁸⁾ W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. **104**, 3361 (1971).

⁹⁾ W. Walter und G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. **712**, 58 (1968).

¹⁰⁾ I. Bernal, S. J. La Placa, J. Korp. H. Brunner und W. A. Herrmann, Inorg. Chem., im Druck.

¹¹⁾ H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).

¹²⁾ A. Mannschreck, V. Jonas und B. Kolb, Angew. Chem. **85**, 994 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 909 (1973).

isomeren **A** und **B**, die sich in der Stellung des *o*-Substituenten X in R und des C₅H₅-Restes unterscheiden, wie in Schema 1 für 1 und 2 gezeigt. Die gegenseitige Umwandlung der Isomeren **A** und **B** in 1, 2 und 3 durch Rotation des Arylrestes sollte in Abhängigkeit von den Substituenten R und R' untersucht werden.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) der Thioamidato-Komplexe 1–4 werden durch die Chiralität der Moleküle (Chiralitätsachse im Thioamidliganden in 1–3 und Asymmetriezentrum am Mo-Atom in 1–4) geprägt^{2,4}). Deshalb erscheinen die diastereotopen Protonen der *N*-Benzylgruppe in 1d und 3d bei 33°C in CDCl₃-Lösung als AB-System. Die Methylgruppen in den *N*-Isopropylkomplexen 1c und 3c ergeben entsprechend zwei Dubletts, die für 1c in CDCl₃-Lösung erst beim Abkühlen unter 10°C auftreten. In [D₆]Benzol bzw. [D₈]Toluol bei 33 bzw. 25°C vergrößert sich diese Aufspaltung beträchtlich (Tab. 1). In den *N*-[(*S*)-1-Phenylethyl]-Komplexen 1e, 2e und 3e liegen Diastereomerengemische vor, deren Komponenten sich außer bei den aromatischen Protonen in sämtlichen Signalen signifikant unterscheiden. Für die ¹H-NMR-Untersuchungen wurden nur die durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen optisch reinen (+)_{3,65}-Isomeren verwendet²), die wie das röntgenographisch untersuchte Acetamido-Derivat (*S*)-Konfiguration am Mo-Atom aufweisen dürften^{1,2}).

Die Einstellung des Arylrestes R relativ zum Cyclopentadienylrest läßt sich in den Komplexen 1 und 2 an den 2-CH₃- bzw. 2-OCH₃-Protonen verfolgen. Bei 33°C zeigen die Komplexe 1a–d und 2e jeweils ein scharfes Singulett für die Arylmethylprotonen, während das stark verbreiterte Methylsignal von 1e erst beim Aufwärmen zu einem scharfen Singulett wird. In den ¹H-NMR-Tiefemperaturgrenzspektren der Komplexe 1c–e und 2e treten je zwei CH₃-Signale mit Unterschieden in der chemischen Verschiebung von 4,9 Hz für 1e bzw. 10–13 Hz für die übrigen Verbindungen auf. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen im Molekül^{2,4,5}) ist ein Isomeres zum Teil deutlich bevorzugt, wie aus den Gleichgewichtskonstanten *K* in Tab. 2 hervorgeht. Die Signale der begünstigten Isomeren erscheinen dabei gegenüber denen der weniger begünstigten Isomeren wechselweise bei höherem oder tieferem Feld (Tab. 1). Keine Aufspaltung bis –88°C tritt in den *N*-Methyl- und *N*-Phenylkomplexen 1a und 1b auf, jedoch verbreitert sich beim Abkühlen in 1a das 2-CH₃-Ar-Signal deutlich im Vergleich zum NCH₃-Signal. Die Methylarylsignale im Mesitylkomplex 4 liefern in CDCl₃-Lösung bei Raumtemperatur drei Singuletts, während in [D₇]DMF die Methylsignale in den Positionen 2 und 4 zu einem gemeinsamen Singulett überlagern. Der Unterschied der chemischen Verschiebung von 2-CH₃ und 6-CH₃ beträgt bei 33°C 13,1 Hz und nimmt beim Erwärmen unter geringfügiger Linienverbreiterung auf 12,4 Hz ab. Die Verbindungen 2a–d wurden nicht näher untersucht, da hier gegenüber den entsprechenden Komplexen 1a–d noch niedrigere Aktivierungsenthalpien zu erwarten waren. Ähnliche Ligand-Ligand-Wechselwirkungen wurden in Palladium- und Cobalt-Komplexen gefunden^{13–15}).

o-Methylphenyl-, *o*-Methoxyphenyl- und 1-Naphthylrest beeinflussen andererseits durch ihre unterschiedliche Orientierung die Cyclopentadienylprotonen. So kommt es

¹³) J. W. Faller und M. J. Incorvia, J. Organomet. Chem. **19**, P13 (1969).

¹⁴) J. W. Faller und M. J. Mattina, Inorg. Chem. **11**, 1296 (1972).

¹⁵) Y. Nakano und H. Seki, Chem. Lett. **1976**, 611.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren^{a)}; τ-Werte (TMS bzw. OMS intern) und Multiplizitäten^{b)}

Verb.	CH ₃ ^{c)}	CH ₃ -Ar	CH ₃ O	CH ₃ N	CH	C ₅ H ₅	CH _{A,om.}	Bemerkungen ^{d)}
1a	—	7.87	—	7.04	—	4.56	m 2.97	CDCl ₃ ; T-60
	—	7.84	—	7.00	—	4.47	m 2.70	CD ₂ Cl ₂ ; T-60
1b	—	8.07	—	—	—	4.54	m 3.44—2.85	CDCl ₃ ; T-60
	—	8.01	—	—	—	4.43	m 3.34—2.77	CD ₂ Cl ₂ ; T-60
1c	29.01	7.80	—	—	7.641	4.52	m 2.94	CDCl ₃ ; T-60
	29.01	7.77	—	—	7.638	4.40	m 2.80	CD ₂ Cl ₂ ; WH-90, 26°C
	29.02	A 7.80	—	—	7.638	4.33	m 2.80	CD ₂ Cl ₂ ; WH-90, -40°C
	28.97	B 7.74	—	—	—	4.35	m 2.80	CD ₂ Cl ₂ ; WH-90, -40°C
	29.02	7.94	—	—	7.660	5.02	m 3.17	[D ₆]Benzol; T-60
	29.35	—	—	—	—	—	—	—
1d	—	7.74	—	—	5.92 ^{e)}	4.97	m 2.87	CDCl ₃ ; T-60
	—	—	—	—	5.39	—	—	—
	—	7.74	—	—	5.85 ^{e)}	4.90	m 2.77	CD ₂ Cl ₂ ; T-60
	—	—	—	—	5.35	—	—	—
	—	A 7.60	—	—	τ)	4.79	m 2.77	CD ₂ Cl ₂ ; T-60, -55°C
	—	B 7.83	—	—	—	4.97	m 2.77	CD ₂ Cl ₂ ; T-60, -55°C
	—	A 7.76	—	—	—	—	—	—
	—	B 7.62	—	—	4.5.31	5.14	m 2.77	CDCl ₃ ; WH-90, 26°C
1e	28.60	—	—	—	—	—	—	—
2e	28.57	—	6.14	—	τ)	5.17	m 2.74	CDCl ₃ ; T-60
	A 28.41	—	6.20	—	τ)	5.13	m 2.74	CDCl ₃ ; T-60, -40°C
	B 28.66	—	6.00	—	—	5.11	m 2.74	CDCl ₃ ; T-60, -40°C
3a	—	—	—	7.00	—	4.42	m 2.87—2.14	CDCl ₃ ; T-60
	—	—	—	7.19	—	4.76	m 2.99—2.32	CD ₂ Cl ₂ /[D ₈]Toluol (1:1); T-60
	—	—	—	7.19	—	A 4.78	m 2.99—2.32	CD ₂ Cl ₂ /[D ₈]Toluol (1:1); T-60, -75°C
	—	—	—	—	—	B 4.73	m 2.99—2.32	CD ₂ Cl ₂ /[D ₈]Toluol (1:1); T-60, -75°C
3b	—	—	—	—	—	4.44	m 3.15—2.14	CDCl ₃ ; T-60
	—	—	—	—	—	4.40	m 3.40—2.09	CD ₂ Cl ₂ ; T-60

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	CH ₃ ^{c)}	CH ₃ -Ar	CH ₃ O	CH ₃ N	CH	C ₅ H ₅	CH _{A,com.}	Bemerkungen ^{d)}
3c	29.01	-	-	-	7.37	A 4.39	m 2.77 - 2.11	CDCl ₃ ; T-60
	29.04	-	-	-	-	B 4.36	-	
	A, B 29.38	-	-	-	7.6.54	A 4.93	m 3.01 - 2.03	[D ₈]Toluol; WH-90, 25°C
	A 29.09	-	-	-	-	B 4.90	-	
B 29.12	-	-	-	5.89 ^{e)}	4.90	m 3.09 - 2.12	CDCl ₃ ; T-60	
-	-	-	-	5.42	5.24	m 3.41 - 2.43		
3d	-	-	-	-	6.12 ^{e)}	A 5.19	m 3.41 - 2.43	CDCl ₃ /[D ₈]Toluol (1:1); T-60
	-	-	-	-	5.65	B 5.28	-	
	-	-	-	-	f)	5.08	m 2.29 - 2.87	CDCl ₃ ; WH-90, 25°C
	-	-	-	-	f)	5.05	-	
3e	A 28.69	-	-	-	f)	5.59	m 2.87	[D ₈]Toluol; T-60
	B 28.61	-	-	-	-	5.50	-	
4	A 28.89	-	-	-	-	4.47	m 3.24	CDCl ₃ ; T-60
	B 28.85	-	-	-	-	-	-	
	-	7.79	-	7.06	-	4.31	m 3.24	[D ₇]DMF; T-60
	-	7.83	-	-	-	-	-	
-	7.97 ^{g)}	-	-	-	-	-	-	
-	7.89	-	-	-	-	-	-	-
-	8.10 ^{h)}	-	-	-	-	-	-	-

a) Die Signalintensitäten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein. Die Zuordnung der Signale zu den Isomeren **A** und **B** ist willkürlich.

b) Hochgestellte Ziffern vor den τ-Werten: m = Multiplett mit angegebenem Schwerpunkt; keine Angaben: Singulett.

c) Phenylethyl- bzw. Isopropylrest; $J(\text{CH}_3\text{-CH}) = 6.5 - 7 \text{ Hz}$.

d) Lösungsmittel; Geräte: Varian T-60 und Bruker WH-90; Meßtemperatur 33°C, wenn nicht anders angegeben.

e) Benzylrest; geminale Kopplungskonstante $J = 13.5 \text{ Hz}$.

f) Überlagerung durch andere Signalgruppen.

g) Zuordnung siehe Text.

beim Abkühlen der Lösungen auf -80°C zu einer Aufspaltung der C_5H_5 -Signale in **1c**, **1d**, **2e** und **3a,c-e** in je zwei Singulets unterschiedlicher Intensität (Tab. 1), die in **1e** trotz der deutlichen Trennung der CH_3 -Signale ausbleibt. Bei der vergleichsweise geringen Aufspaltung von 1–2 Hz in den C_5H_5 -Signalen der Komplexe **1a-e** und **2e** werden zur Untersuchung der beim Erwärmen auftretenden Koaleszenzen die Arylmethylsignale herangezogen. Fehlen diese, wie in **3a,c-e**, kann die Aufspaltung der C_5H_5 -Signale durch Zusatz von $[\text{D}_8]$ Toluol zur CD_2Cl_2 -Lösung verbessert werden, z. B. bei **3e** von 1.9 auf 3.4 Hz. **3b** zeigt als einziger Naphthylkomplex bis -80°C keine auffällige Änderung seines Spektrums. Auch an den Methyl- und Methinprotonen der Isopropyl-, Benzyl- und Phenylethylgruppe lassen sich Aufspaltungen beobachten, die jedoch aufgrund von Überlagerungen nicht zu weiteren Interpretationen herangezogen werden können.

Die Koaleszenzdaten wurden aus folgenden Parametern bestimmt (Tab. 2): T_c = Koaleszenztemperatur; b_E = Eigenbreite; $\Delta\nu$ = chemische Verschiebung (auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert); K = Gleichgewichtskonstante und k = Geschwindigkeitskonstante. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung läßt sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie berechnen¹⁶⁻¹⁸⁾.

Tab. 2. Koaleszenzdaten und freie Aktivierungsenthalpien

Verb.	T_c [K]	b_E [Hz]	$\Delta\nu$ [Hz]	K	$k^{\text{a)}}$ [s ⁻¹]	$\Delta G^{\text{a)}}$ [kcal/mol]	Lösungsmittel
1c	289	1.2	5.27	0.27	2.00 ^{b)} 0.54 ^{c)}	16.5 ^{b)} 17.2 ^{c)}	$\text{CD}_2\text{Cl}_2^{\text{d)}$
1d	246	2.5	12.5	0.63	13.78 ^{b)} 8.68 ^{c)}	13.0 ^{b)} 13.3 ^{c)}	CD_2Cl_2
1e	313	1.1	8.5	0.52	7.07 ^{b)} 3.64 ^{c)}	17.2 ^{b)} 17.6 ^{c)}	CDCl_3
2e	264	1.8	9.3	0.27	4.09 ^{b)} 1.12 ^{c)}	14.7 ^{b)} 15.3 ^{c)}	CDCl_3
3a	226	1.2	3.09	0.54	2.69 ^{b)} 1.46 ^{c)}	12.6 ^{b)} 12.9 ^{c)}	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_8]\text{Toluol 1:1}$
3c	321	0.5	1.85	0.55	1.50 ^{b)} 0.82 ^{c)}	18.6 ^{b)} 19.0 ^{c)}	$\text{CDCl}_3/[\text{D}_8]\text{Toluol 1:1}$
3d	272	1.1	5.1	0.59	4.90 ^{b)} 2.87 ^{c)}	15.0 ^{b)} 15.3 ^{c)}	$\text{CDCl}_3/[\text{D}_8]\text{Toluol 1:1}$
3e	336	0.6	2.6	0.55	4.32 ^{b)} 2.31 ^{c)}	18.8 ^{b)} 19.2 ^{c)}	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$

^{a)} Fehlergrenzen: $k \pm 1$ [s⁻¹], $\Delta G^{\text{a)}} \pm 0.3$ [kcal/mol].

^{b)} Umwandlung **A** → **B**.

^{c)} Umwandlung **B** → **A**.

^{d)} Herrn *T. Burgemeister* danken wir für die Durchführung der Koaleszenzmessung.

Diskussion

Die Umwandlung der Konformationsisomeren **A** und **B** in den Komplexen **1-3** erfolgt durch Rotation um die Achse NSC–Aryl und nicht durch Inversion am Metall-

¹⁶⁾ H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, 623 (1966).

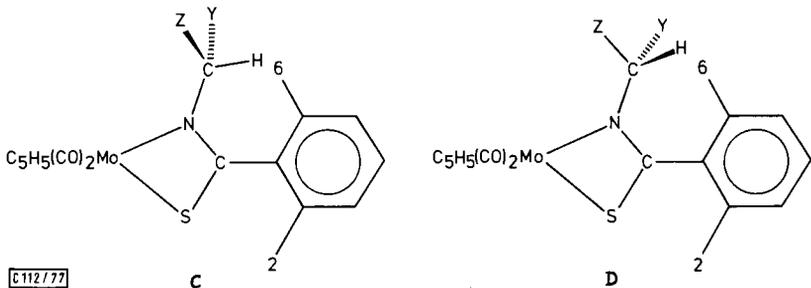
¹⁷⁾ A. Jaeschke, H. Münsch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, *J. Mol. Spectrosc.* **31**, 14 (1969).

¹⁸⁾ H. Friebolin, W. Faißt, S. Kabuß und H. G. Schmid, *Org. Magn. Reson.* **1**, 147 (1969).

zentrum, da die Aktivierungsenthalpien (Tab. 2) mit Werten < 12 kcal/mol für **1b** und **3b** bis zu 19.2 kcal/mol für **3e** weit unter den für die metallzentrierte Umlagerung erforderlichen Aktivierungsschwellen liegen^{2,4)}. Der Vergleich der ΔG^\ddagger -Werte (Tab. 2) ergibt bezüglich der Rotationsbehinderung eine geringfügige Abnahme in der Reihenfolge der rotierenden Arylreste: $1\text{-C}_{10}\text{H}_7 > o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 > o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, sowie eine deutliche Abnahme in der Reihenfolge der Substituenten R am Stickstoff: $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5$.

Diese Beobachtungen legen folgende Deutung nahe. Der große 2-Substituent, CH_3 in **1**, OCH_3 in **2** bzw. die CH -Gruppe in **3**, passiert bei der NSC–Arylrotation das Schwefelatom, die unsubstituierte Seite mit dem Wasserstoffatom 6-H den NR' -Rest. Die Rotationsbehinderung erfolgt dabei in erster Linie über die Wechselwirkung 6-H/NCHYZ.

Bei der Röntgenstrukturanalyse des Thioacetamidato-Derivats $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoSC}(\text{CH}_3)\text{NCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ hatte sich gezeigt, daß die CH -Gruppe des (*S*)-1-Phenylethylrestes, vom Mo-Atom wegweisend, in der Ebene des Thioamidliganden liegt¹⁾. Ersetzt man in diesem Strukturmodell die CH_3 -Gruppe des Acetthioamids durch die Phenylgruppe des Benzthioamids, so ergeben sich für den Fall einer koplanaren Anordnung von Chelatring und Phenylrest folgende Abstände: $2\text{-H/S} = 2.3 \text{ \AA}$, $6\text{-H/NCH} = 1.1 \text{ \AA}$ (Übergangszustand **C**, maßstabgetreue Wiedergabe des Chelattrings). Bei der Diskussion der Röntgenstrukturanalyse wurde darauf hingewiesen, daß auch eine Rotation des (*S*)-1-Phenylethylrestes um die $\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Bindung um $\pm 30-40^\circ$ Konformationen ohne intramolekulare Kontakte ergibt¹⁾, die kleiner als die van der Waals-Radien sind (Übergangszustand **D**). In diesem Fall sind die kleinsten 6-H/NCH-Kontakte bei der NSC–Phenyl-Rotation etwa 1.4 \AA . Mit $\text{Y} = \text{CH}_3$ ergeben sich in dem für die Arylrotation gegenüber **C** günstigeren Übergangszustand **D** 6-H/NCH₃-Abstände von etwa 1.4 \AA , was auf eine starke sterische Hinderung der Wasserstoffatome der $\text{Y} = \text{CH}_3$ -Gruppe mit 6-H hinausläuft. Der wenig behindernden 6-H/NCH-Wechselwirkung in den Methyl-, Benzyl- (bei von 6-H abgewandtem Phenylrest) und auch Phenylderivaten (bei senkrechter Einstellung des *N*-Phenylrings gegenüber der Chelatebene) **a**, **d** und **b** steht damit eine Zunahme der sterischen Hinderung in den Isopropyl- und (*S*)-1-Phenylethyl-Komplexen **c** und **e** gegenüber.



Während das Kohlenstoffatom einer 2- CH_3 -Gruppe bei koplanarer Anordnung von Chelatring und Arylrest auf der Schwefelseite immerhin noch 2.3 \AA vom S-Atom entfernt ist, sind die Abstände zwischen einer 6- CH_3 -Gruppe und dem NR' -Rest so kurz, daß ein

Vorbeidrehen einer *o*-CH₃-Gruppe an NR' nicht möglich sein sollte. Dies wird durch die Untersuchung des Mesityl-Komplexes **4** gestützt, bei dem die beiden *o*-CH₃-Gruppen bis zu Temperaturen, bei denen die metallzentrierte Umlagerung einsetzt²⁾, nicht äquivalent werden, da eine von ihnen auf der stark behindernden NR'-Seite vorbei müßte.

Das Bild, daß bei der NSC-Aryl-Rotation in Thioamidato-Komplexen große *o*-Substituenten am S-Atom vorbeidrehen und die Wechselwirkung des gegenüberliegenden *o*-ständigen H-Atoms mit der NR'-Gruppe für die Rotationsbarriere ausschlaggebend ist, geht auch aus einem Vergleich der Thioamidato-Komplexe mit nicht in dieser Arbeit behandelten Dithiocarboxylato- und Amidino-Komplexen hervor: Im Dithiocarboxylato-Komplex C₅H₅(CO)₂MoS₂C(1-Np), in dem die NR'-Gruppe in **3** durch ein S-Atom ersetzt ist, läßt sich für den 1-Naphthylrest keine Rotationsbehinderung feststellen¹⁹⁾, da der *o*-Substituent am Schwefel leicht vorbei kann und die sterische Hinderung 6-H/NR' entfällt. Umgekehrt können im Fall des Amidino-Komplexes C₅H₅(CO)₂Mo[N(C₆H₅)₂-C(2-CH₃C₆H₄)], in dem anstelle des S-Atoms in **1b** ein NC₆H₅-Rest eingebaut ist, bei Raumtemperatur stabile Atropisomere isoliert werden²⁰⁾. Die drastische Steigerung der Aktivierungsschwelle ist dabei darauf zurückzuführen, daß die 2-CH₃-Gruppe an keiner der beiden NC₆H₅-Gruppen vorbeikommt.

Messungen an vergleichbaren organischen Verbindungen, soweit vorhanden, bestätigen diese Vorstellungen. Nach Koaleszenzbeobachtungen sind die Rotationsbarrieren in sterisch gehinderten 1-Naphthoesäureamiden²¹⁾ sowie *N*-Methyl-*N*-(1-methyl-2-phenylethyl)-3,5-dinitrobenzamid²²⁾ mit nur einem *o*-Substituenten wesentlich niedriger als in 2,6-disubstituierten Verbindungen wie *N,N*-Dimethyl-mesitylthioamid mit $\Delta G^\ddagger = 23.2$ kcal/mol²³⁾.

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

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Komplexe **1–4** erfolgte durch Umsetzung von C₅H₅Mo(CO)₃Cl mit den entsprechenden Thioamiden in Pyridin bei 120 °C²⁾ in Ausbeuten zwischen 20 und 50%. Die optisch reinen Komplexe **1e**, **2e** und **3e** wurden durch fraktionierte Kristallisation erhalten²⁾. Die Schmelzpunkte und analytischen Daten sind in Tab. 3 angegeben.

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden an den Geräten Varian T-60 bzw. Bruker WH-90 durchgeführt. Die Bestimmung der Koaleszenztemperatur erfolgte mit Proben der betreffenden Firmen (Methanol bzw. Ethylenglycol) mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$.

¹⁹⁾ J. Wachter, Dissertation, Univ. Regensburg 1976; E. Bauer, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg 1976.

²⁰⁾ H. Brunner und J. Wachter, unveröffentlicht.

²¹⁾ T. H. Siddall III und R. H. Garner, Can. J. Chem. **44**, 2387 (1966).

²²⁾ T. H. Siddall III und W. E. Stewart, Chem. Commun. **1967**, 393.

²³⁾ R. Rauchschnalbe, Dissertation, Univ. Regensburg 1976.

Tab. 3. Schmelzpunkte und analytische Daten

Verb.	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse) ^{a)}	Analyse		
			C	H	N
1 a	128 – 129 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₅ MoNO ₂ S (381)	Ber. 50.40 Gef. 50.46	3.96 3.83	3.67 3.66
1 b	161 – 162 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₇ MoNO ₂ S (443)	Ber. 56.89 Gef. 57.09	3.86 3.96	3.16 2.98
1 c	162 – 164 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₉ MoNO ₂ S (409)	Ber. 52.81 Gef. 52.74	4.68 4.80	3.42 3.45
1 d	134 – 135	C ₂₂ H ₁₉ MoNO ₂ S (457)	Ber. 57.77 Gef. 57.93	4.19 4.23	3.06 2.87
1 e	154 (Zers.)	C ₂₃ H ₂₁ MoNO ₂ S (471)	Ber. 58.60 Gef. 58.56	4.49 4.36	2.97 2.97
2 e	162 (Zers.)	C ₂₃ H ₂₁ MoNO ₃ S (487)	Ber. 56.67 Gef. 56.43	4.34 4.48	2.87 3.06
3 a	162 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₅ MoNO ₂ S (417)	Ber. 54.69 Gef. 54.82	3.62 3.80	3.36 3.25
3 b	171 – 173 (Zers.)	C ₂₄ H ₁₇ MoNO ₂ S (479)	Ber. 60.12 Gef. 60.16	3.57 3.54	2.92 3.02
3 c	170 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₉ MoNO ₂ S (445)	Ber. 56.63 Gef. 56.90	4.30 4.39	3.14 3.09
3 d	156 – 157 (Zers.)	C ₂₅ H ₁₉ MoNO ₂ S (493)	Ber. 60.86 Gef. 60.63	3.88 3.83	2.84 2.83
3 e	139 (Zers.)	C ₂₆ H ₂₁ MoNO ₂ S (507)	Ber. 61.53 Gef. 61.45	4.17 4.24	2.76 2.75
4	180 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₉ MoNO ₂ S (409)	Ber. 52.81 Gef. 52.95	4.68 4.56	3.42 3.29

^{a)} Sämtliche Molmassen sind massenspektrometrisch bestätigt³⁾.

[112/77]