

## OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

### LVIII \*. DARSTELLUNG UND EPIMERISIERUNG DER (+)<sub>436</sub><sup>-</sup> UND (–)<sub>436</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mo-DERIVATE VON PYRIDINE-(2)- UND -(3)-CARBONSÄURETHIOAMIDEN \*\*

HENRI BRUNNER \* und GÜNTHER SPETTEL

*Institut für Chemie der Universität Regensburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 6. März 1978)

#### Summary

In the reaction of C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl with pyridine-(2)-carboxylic acid thioamides the neutral C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>LL\* complexes are obtained with LL\* = ligand anion, coordinated by pyridine-N and thioamide-S with formation of a five-membered chelate ring. The uncoordinated thioamide nitrogen with only 2 substituents is basic and can be protonated. In contrast, the corresponding reactions with pyridine-(3)-carboxylic acid thioamides only give the C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>-thioamidato complexes containing a four-membered chelate ring with coordination via thioamide-N and thioamide-S.

The (+)<sub>436</sub><sup>-</sup> and (–)<sub>436</sub>-diastereoisomers of C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>LL\* with opposite configuration at the molybdenum atom can be separated by chromatography, crystal picking or fractional crystallisation. The (+)<sub>436</sub><sup>-</sup> and (–)<sub>436</sub>-diastereoisomers, configurationally stable at room temperature, differ in their <sup>1</sup>H NMR spectra. At 90°C in toluene solution starting from either isomer the equilibrium (+)<sub>436</sub><sup>-</sup>/(–)<sub>436</sub><sup>-</sup> (58/42) is approached in a 1st order reaction with a half life τ<sub>1/2</sub> of 9 min by change of configuration at the molybdenum atom.

#### Zusammenfassung

Bei der Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl mit Pyridin-(2)-carbonsäurethioamiden entstehen die neutralen Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>2</sub>LL\* mit LL\* = Ligandenanion, das unter Bildung eines fünfgliedrigen Chelattrings über Pyridin-N und Thioamid-S koordiniert ist. Der unkoordinierte Thioamidstickstoff mit nur 2 Substituenten ist basisch und kann protoniert werden. Im Gegensatz dazu ergeben die entsprechenden Reaktionen mit Pyridin-(3)-carbonsäurethioamiden nur die

\* LVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

$C_5H_5Mo(CO)_2$ -thioamidato-Komplexe, die einen viergliedrigen Chelatring mit Koordination über Thioamid-N und Thioamid-S enthalten.

Die  $(+)$ <sub>436</sub>- und  $(-)$ <sub>436</sub>-Diastereoisomeren von  $C_5H_5Mo(CO)_2LL^*$  mit entgegengesetzter Konfiguration am Mo-Atom konnten durch Chromatographie, Kristallauslese oder fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Die  $(+)$ <sub>436</sub>- und  $(-)$ <sub>436</sub>-Diastereomeren, die bei Raumtemperatur konfigurationsstabil sind, unterscheiden sich in ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Bei 90°C in Toluollösung stellt sich ausgehend von beiden Isomeren das Gleichgewicht  $(+)$ <sub>436</sub>/ $(-)$ <sub>436</sub> = 58/42 in einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  9 min durch Konfigurationsänderung am Mo-Atom ein.

## Einleitung

Quadratisch-pyramidale Komplexe des Typs  $C_5H_5Mo(CO)_2LL^*$ , in denen  $LL^*$  einen optisch aktiven unsymmetrischen Liganden darstellt, epimerisieren in Lösung durch Konfigurationsänderung am Mo-Atom [2,3]. Die Energiebarriere der metallzentrierten Umlagerung sowie der Energieunterschied der beiden Diastereomeren hängen stark von der Natur des Chelatliganden  $LL^*$  ab [4–12]. Mit den Pyridin-(2)- bzw. -(3)-carbonsäurethioamid-Anionen, die (*S*)-(–)-1-Phenylethylamin als Aminkomponente enthalten, sollte ein neuer Ligandentyp  $LL^*$  hinsichtlich seines Einflusses auf die Geschwindigkeit der Epimerisierung und die Lage des Diastereomergleichgewichts untersucht werden.

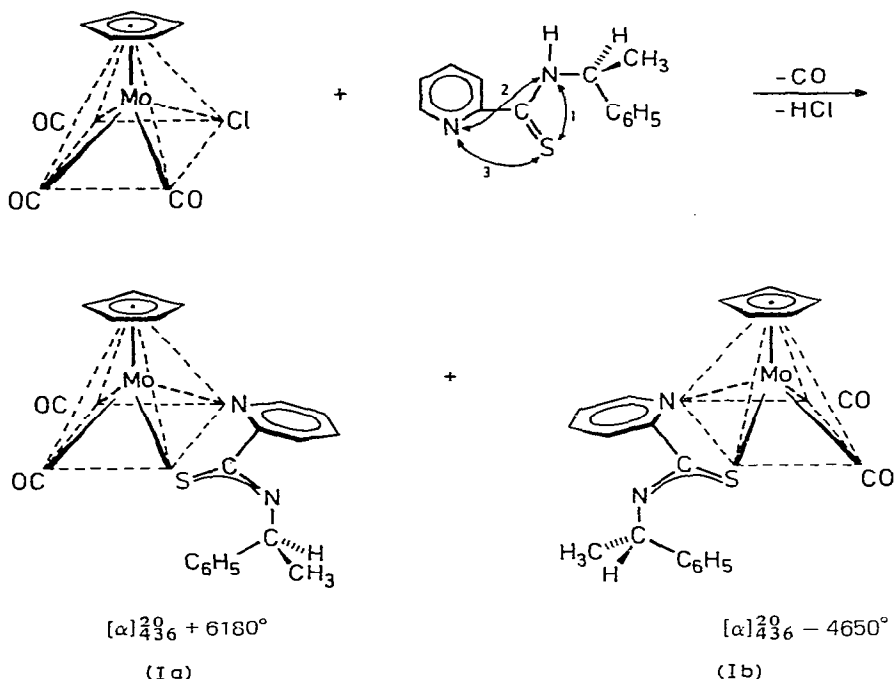
Den Pyridin-(2)-carbonsäurethioamidat-Chelatliganden stehen folgende drei Koordinationsmöglichkeiten offen (Schema 1): über das Thioamid-N/S-System (Bindungsart 1), über Pyridin-N/Thioamid-N (Bindungsart 2) bzw. über Pyridin-N/Thioamid-S (Bindungsart 3). Es sollte geprüft werden, welcher Bindungstyp in den Komplexen  $C_5H_5Mo(CO)_2LL^*$  mit  $LL^* = \text{Pyridin-(2)-carbonsäurethioamid-Anion}$  vorliegt.

## Darstellung und Diastereomerentrennung

Bei der Umsetzung von Pyridin-(2)-carbonsäure-*N*[(*S*)-1-Phenylethyl]thioamid mit  $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$  in siedendem Pyridin bildet sich das rote Diastereomergemisch Ia, Ib (Schema 1). Zur Reinigung und Trennung des Diastereomerenpaares Ia, Ib in die  $(+)$ <sub>436</sub>- und  $(-)$ <sub>436</sub>-Komponenten Ia und Ib können folgende Methoden herangezogen werden: Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Ether/Cyclohexan, Kristallauslese und Umkristallisation aus Ether/Pentan. Dabei erhält man das  $(+)$ <sub>436</sub>-Diastereomere in langen roten Nadeln und das  $(-)$ <sub>436</sub>-Isomere in mikrokristalliner Form. Beide Isomeren sind in festem Zustand relativ stabil gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Molekülstruktur und die absolute Konfiguration des  $(+)$ <sub>436</sub>-Isomeren Ia wurde mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt [29].

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass in Ia Bindungsart 3 vorliegt. Es bildet sich ein fünfgliedriger Chelatring aus, wobei das Pyridin-N-Atom das eine Koordinationszentrum ist. Das andere stellt das Schwefelatom der Thioamidgruppierung dar, das bei der Komplexbildung gegenüber dem Thioamidstickstoff bevorzugt wird. Zu Ia, Ib isomere Formen, in denen die Bindungs-

SCHEMA 1



arten 1 oder 2 vorliegen, konnten nicht beobachtet werden. Es überrascht insbesondere, dass sich keine Thioamidato-Komplexe (Bindungsart 1) bilden, denn die viergliedrigen über das *N,S*-Thioamidat-System gebundenen Chelatkomplexe haben sich als sehr stabil erwiesen [9–24].

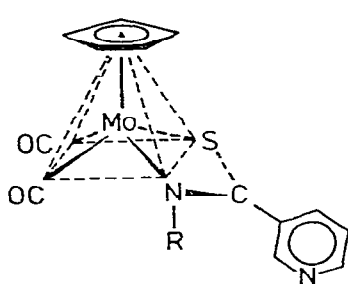
Nach der Strukturbestimmung enthält Verbindung Ia ein nur zweifach koordiniertes Stickstoffatom, das allerdings zusätzlich durch Mesomerie im MSCN-System stabilisiert ist. Es ist daher nicht verwunderlich, dass dieser Stickstoff stark basisch und infolgedessen leicht protonierbar ist. Versetzt man die rote Lösung von Ia, Ib in THF mit Trifluoressigsäure, so schlägt die Farbe augenblicklich nach blau um. Das entstehende Kation lässt sich durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in das  $\text{PF}_6$ -Salz überführen [25]. Ebenso führen Säurespuren auf der Oberfläche von Glasgefäßen zur Blaufärbung unter Protonierung. Die blaue Farbe des protonierten Komplexes zeigt sich auch stets bei der Chromatographie an  $\text{SiO}_2$ , bei der ein Teil der aufgetragenen Substanzmenge auch mit stark polaren Lösungsmitteln nicht mehr eluiert werden kann. Es ist anzunehmen, dass auf der Säule Protonierung erfolgt und der Komplex als Salz adsorbiert bleibt [25].

Zum Nachweis der Protonierung am Thioamidstickstoff ist die Untersuchung der  $\text{HN}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Kopplung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ia, Ib wenig geeignet, da die CH-Protonen des 1-Phenylethylrestes durch die Kopplung mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in Quadrupletts aufgespalten sind, die für beide Diastereomeren Ia und Ib verschiedene chemische Verschiebungen haben. Deshalb wurde versucht, den entsprechenden vom Thioamid 2-( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ )CSNH( $\text{CH}_3$ ) abgeleiteten Komplex, der am Stickstoff anstelle des 1-Phenylethylrestes eine Methylgruppe trägt, dar-

zustellen und zu protonieren. Dabei entstand jedoch auch in Gegenwart von überschüssigem Pyridin unmittelbar die blaue protonierte Form. Die den protonierten Komplex auch in Form des  $\text{PF}_6$ -Salzes begleitenden Verunreinigungen verhindern jedoch die Beobachtung der  $\text{HN}-\text{CH}_3$ -Kopplung im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [25].

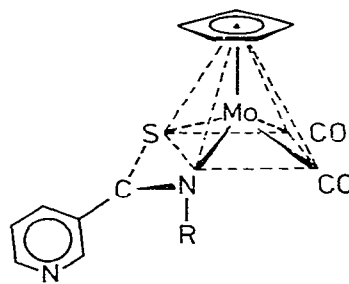
Ersetzt man den weichen Schwefel in Pyridin-(2)-carbonsäure- $N[(S)$ -1-phenylethyl]thioamid durch den harten Sauerstoff, so kommt man zu Pyridin-(2)-carbonsäure- $N[(S)$ -1-phenylethyl]amid, dessen Reaktion mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  teils neutrale, teils ionische Reaktionsprodukte ergibt, die noch  $\text{C}=\text{O}$ -Banden enthalten, aber sehr zersetzlich sind [25].

Zum Vergleich mit Komplex Ia, Ib (Thioamidsubstituent in *o*-Stellung des Pyridinsystems) wurden auch die Komplexe IIa, IIb und IIIa, IIIb (Thioamid-Substituenten in *m*-Stellung des Pyridinringes) dargestellt, in denen die für Ia, Ib gefundene Koordination aus sterischen Gründen ausgeschlossen ist. Wie zu erwarten, ist in den Komplexen II und III Bindungsart 1 über das Thioamid-



(IIa)  $\text{R} = \text{H}$

(IIIa)  $\text{R} = (S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$



(IIb)  $\text{R} = \text{H}$

(IIIb)  $\text{R} = (S)\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$

$\text{N/S}$ -System verwirklicht. Bei Verwendung von Nikotinsäurethioamid erhält man das Enantiomerenpaar II und mit Nikotinsäure- $N[(S)$ -1-phenylethyl]thioamid das Diastereomerenpaar IIIa, IIIb, die sich in ihren Eigenschaften an die bereits bekannten  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2$ -thioamidato-Komplexe anschließen [11–13, 16, 20–24].

## Spektren

Die  $\text{CO}$ -Valenzschwingungen im IR-Spektrum von Ia, Ib liegen bei  $1950$  und  $1860\text{ cm}^{-1}$  (KBr). Im IR-Spektrum der protonierten Form von Ia, Ib ( $\text{PF}_6$ -Salz) sind sie zu höheren Wellenzahlen verschoben ( $1975$  bzw.  $1905\text{ cm}^{-1}$ ). Zusätzlich erscheint im IR-Spektrum der protonierten Form eine aufgespaltene Bande bei  $3400/3380\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{NH}$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Im Massenspektrum von Ia, Ib tritt der Molekülpeak auf, gefolgt von den Peaks der sukzessiven Abspaltung zweier  $\text{CO}$ -Liganden. Es schliesst sich die Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$ , des 1-Phenylethylrestes bzw. des gesamten Chelatliganden und die entsprechende Fragmentierung an.

Die  $(+)_436$ - und  $(-)_436$ -Komponenten des Diastereomerenpaares Ia, Ib unterscheiden sich in den chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale (Tab. 1). Die Aufspaltungen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Singulets sind mit  $\tau$  5.43 und 5.32 ppm gross genug,

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-PARAMETER <sup>a</sup> DER EINGESETZTEN LIGANDEN UND NEU DARGESTELLTEN KOMPLEXE: CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN <sup>b,c</sup> UND MULTIPLIZITÄTEN <sup>d</sup> (CDCl<sub>3</sub>, Gerät Varian T-60, 33°C)

Verbindung	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\tau(\text{CH}_3)$	$\tau(\text{CH})$	$\tau(\text{NH})$
2-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)CONHCH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	—	28.39 <sup>e</sup>	m4.65	—
2-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)CSNHCH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	—	28.33 <sup>e</sup>	m4.13	-0.36 <sup>f</sup>
Ia <sup>g</sup>	5.43	28.33	44.24	—
Ib <sup>g</sup>	5.32	28.27	44.13	—
2-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)CSNHCH <sub>3</sub>	—	26.64 <sup>h</sup>	—	-0.17 <sup>f</sup>
II	4.44	—	—	—
3-(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)CSNHCH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	—	28.34 <sup>e</sup>	m4.12	- <sup>f</sup>
IIIa, IIIb	4.47	28.55 <sup>i</sup>	44.92 <sup>i</sup>	—
	5.08	28.48 <sup>i</sup>		

<sup>a</sup> Die Signalintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Strukturen. <sup>b</sup>  $\tau$ -Werte in ppm (i-TMS). <sup>c</sup>  $\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$ - und  $\tau(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ -Werte siehe Lit. 25. <sup>d</sup> Hochgestellte Ziffern vor den  $\tau$ -Werten. <sup>e</sup>  $J(\text{CH}_3-\text{CH})$  7 Hz. <sup>f</sup> Breit. <sup>g</sup> 90 MHz-Spektrum in Toluol-*d*<sub>8</sub>, Gerät Bruker WH90, Referenz: Lösungsmittelsignal bei  $\tau$  7.97 ppm,  $J(\text{CH}_3-\text{CH})$  6.5 Hz. <sup>h</sup>  $J(\text{CH}_3-\text{CH})$  5 Hz. <sup>i</sup>  $J(\text{CH}_3-\text{CH})$  6 Hz.

um die Diastereomerentrennung verfolgen und die optische Reinheit bestimmen zu können. Im Bereich der Methylsignale enthält das Diastereomerengemisch zwei ineinander geschobene Dubletts. Die reinen Diastereomeren Ia bzw. Ib mit  $[\alpha]_{436}^{20} + 6180^\circ$  bzw.  $-4650^\circ$  weisen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils nur ein C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signal und ein CH<sub>3</sub>-Dublett auf. Während sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Diastereomerengemisches von IIIa, IIIb mit einer grossen Aufspaltung von 37 Hz im Bereich der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signale in die Reihe der bisher untersuchten Thioamidato-Komplexe einpasst [11,12,24], macht auch die geringe Aufspaltung der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signale von Ia und Ib von nur 10 Hz deutlich, dass in den Komplexen Ia und Ib offensichtlich nicht Bindungsart 1 vorliegen kann, wie durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird.

Obwohl die Elektronenspektren der Diastereomeren Ia und Ib annähernd deckungsgleich sind (Fig. 1, rechter Ordinatenmasstab), verlaufen die CD-Kurven für Ia und Ib zwischen 300 und 600 nm nahezu spiegelbildlich, wie dies generell bei Diastereomeren zu beobachten ist, deren einziger Unterschied entgegengesetzte Konfiguration am Metallatom ist.

## Epimerisierung

Die Drehwerte der Komplexe Ia und Ib ändern sich beim Aufbewahren der Lösungen bei Raumtemperatur praktisch nicht, wenn man Säurespuren in den Küvetten ausschliesst. Die Konfiguration am asymmetrischen Mo-Atom ist also bei Raumtemperatur stabil. Bei höheren Temperaturen jedoch erfolgt Konfigurationsänderung am Metallatom. Die Epimerisierung wurde polarimetrisch und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Sowohl vom (+)<sub>436</sub>-Isomeren Ia mit  $[\alpha]_{436}^{20} + 6180^\circ$  als auch vom (-)<sub>436</sub>-Isomeren Ib mit  $[\alpha]_{436}^{20} - 4650^\circ$  aus wird dabei in Toluollösung derselbe Gleichgewichtswert von  $[\alpha]_{436}^{20} + 995^\circ$  erreicht. Die Auftragung  $\log([\alpha_t] - [\alpha_\infty]) = f(t)$

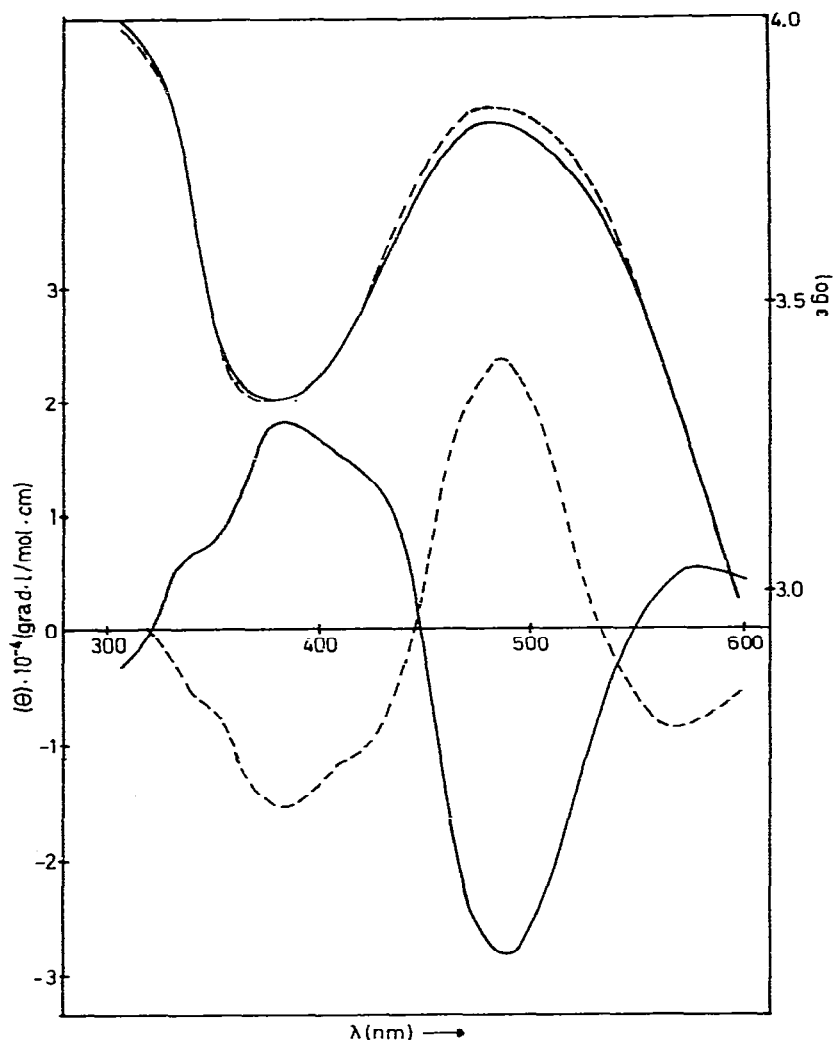


Fig. 1. Elektronenspektren (rechter Ordinatenmasstab) und CD-Spektren (linker Ordinatenmasstab) der Komplexe Ia und Ib in  $7 \times 10^{-4}$  M Toluollösung.

( $\alpha_t$ , Drehwert zum Zeitpunkt  $t$ ;  $\alpha_\infty$ , Drehwert nach mehr als 10 Halbwertszeiten) ergibt eine Gerade, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  erster Ordnung für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht liefert. Es errechnen sich folgende Werte: ausgehend vom (+)<sub>436</sub>-Isomeren Ia  $k$   $1.3 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  entsprechend einer Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  8.9 Min. und ausgehend vom (-)<sub>436</sub>-Isomeren Ib  $k$   $1.4 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  entsprechend einer Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  8.2 Min.

Erhitzt man Toluol- $d_8$ -Lösungen der reinen Diastereomeren Ia und Ib, deren  $C_5H_5$ -Singulett bei  $\tau$  5.43 bzw. 5.32 ppm liegen, auf  $90^\circ C$ , so wachsen in den  $^1H$ -NMR-Spektren die Signale des anderen Isomeren an, bis das Gleichgewichtsverhältnis Ia/Ib = 58/42 ( $90^\circ C$ ), ermittelt durch Integration der  $C_5H_5$ -Signale, erreicht ist. Die Messung erfolgte bei 90 MHz und 299 K ohne Referenzsubstanz mit einem Gerät Bruker WH90. Das Diastereomerenverhältnis von 58/42 ist ein

Mass für die optische Induktion des (*S*)-1-Phenylethyl-Restes auf die Ausbildung der beiden möglichen Mo-Konfigurationen im Gleichgewicht. Der Energieunterschied  $\Delta G$  zwischen den beiden Isomeren Ia und Ib beläuft sich damit bei einer Gleichgewichtskonstante  $K = 1.38$  auf  $0.19$  kcal/mol.

Gestattet die Integration geeigneter Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gleichgewichtsgemisches die Ermittlung thermodynamischer Daten, so lassen sich die kinetischen Daten für die gegenseitige Umwandlung von Ia und Ib ineinander aus der Zeitabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Toluol- $d_8$ -Lösungen ermitteln. Integriert man die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale, deren Verhältnis ein direktes Mass für das zum Zeitpunkt der Messung vorliegende Diastereomerenverhältnis ist, bei  $90^\circ\text{C}$  nach 3, 6, 10, 20 und 90 Min., so erhält man folgende Größen für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht [26]: Ausgehend vom (+) $_{436}$ -Isomeren Ia  $k$   $1.28 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  entsprechend einer Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$   $9.1 \pm 0.5$  Min. und ausgehend vom (-) $_{436}$ -Isomeren Ib  $k$   $1.24 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  entsprechend einer Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$   $9.3 \pm 0.5$  Min. Mit der Gleichgewichtskonstante  $K(\text{Ia/Ib}) = 1.38$  ergibt sich für die Umwandlung  $\text{Ia} \rightarrow \text{Ib}$   $k$   $0.53 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  und  $\Delta G^\ddagger$   $22.0 \pm 0.1$  kcal/mol sowie für die Umwandlung  $\text{Ib} \rightarrow \text{Ia}$   $k$   $0.73 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  und  $\Delta G^\ddagger$   $21.8 \pm 0.1$  kcal/mol. Die beiden unabhängigen Methoden Polarimetrie und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergeben damit übereinstimmende kinetische Werte, das kernresonanzspektroskopisch ermittelte Diastereomerenverhältnis jedoch dürfte wesentlich genauer sein, als das sich aus den Drehwerten ergebende.

Mit einer Halbwertszeit von etwa 9 Min. bei  $90^\circ\text{C}$  für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht gehört das System Ia, Ib zu den bezüglich der Konfiguration am Metallatom stabilen quadratischen Pyramiden [2,3]. Das fünfgliedrige Chelatsystem in Ia und Ib (Bindungsart 3, Schema 1) führt im Vergleich zu den viergliedrigen Ringen bei Thioamidato-Komplexe zu einer Erhöhung der Konfigurationsstabilität am Metallzentrum. Darüberhinaus zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Kinetik bei  $90^\circ\text{C}$ , dass sich die Isomeren Ia und Ib lediglich ineinander umwandeln; eine Isomerisierung in Derivate, in denen die Bindungsarten 1 oder 2 vorliegen, kann ausgeschlossen werden.

Bei der Einstellung des Diastereomerengleichgewichts für die Thioamidato-Komplexe IIIa, IIIb durch 3-stündiges Erhitzen bei  $60^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$  ergibt sich durch  $^1\text{H-NMR}$ -Integration der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale ein Gleichgewichtsverhältnis von IIIa/IIIb = 77/23, wobei das  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal des dominierenden Isomeren bei tieferem Feld erscheint. Interessant ist dabei, dass dieser Wert genau dem des Thioamidato-Komplexes entspricht, bei dem der 3-Pyridylrest durch den Phenylrest ersetzt ist [10,12]. Die optische Induktion in den Gleichgewichtsgemischen scheint dabei im wesentlichen von räumlichen Gegebenheiten bestimmt zu werden. Gehinderte Rotation des Pyridinrings in IIIa, IIIb ist wie bei anderen *m*-substituierten Derivaten nicht zu beobachten [24].

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Zusätzliche Angaben über die Spektren der verwendeten Liganden und weitere Eigenschaften der neu dargestellten Komplexe enthält Lit. 25.

*Darstellung von Pyridin-(2)-carbonsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamid*

*Pyridin-(2)-carbonsäurechlorid.* 10 g (0.08 mol) Pyridin-(2)-carbonsäure wer-

den unter Eiskühlung in 100 ml  $\text{SOCl}_2$  eingetragen, das zuvor über 15 ml Leinöl destilliert wurde. Aus der zunächst grünen Suspension wird nach 40 Std. Rühren bei Raumtemperatur eine klare weinrote Lösung. Man giesst das Reaktionsgemisch in 300 ml Pentan, rührt 1/2 Std., giesst das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand im Hochvakuum. Ausbeute 7.9 g (70%).

*Pyridin-(2)-carbonsäure-N[(S)-1-phenylethyl]amid* [27,28]. 12 g (0.07 mol) Pyridin-(2)-carbonsäurechlorid werden in 700 ml Ether suspendiert. Unter Rühren tropft man 23 ml (0.18 mol) (S)-1-Phenylethylamin zu. Nach 1 Std. Rühren saugt man das ausgefallene Ammoniumsalz ab, wäscht mit Ether und engt die Lösung ein. Der Rückstand wird aus Ether/Pentan kristallisiert. Fp.  $55^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 11 g (70%).

*Pyridin-(2)-carbonsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamid*. 10 g (0.044 mol) Pyridin-(2)-carbonsäure-N[(S)-1-phenylethyl]amid werden mit 2.2 g (0.01 mol)  $\text{P}_2\text{S}_5$  in 30 ml Pyridin 1.5 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen giesst man das Reaktionsgemisch in Wasser und macht mit KOH schwach alkalisch. Das ölig ausgeschiedene Produkt extrahiert man mit Ether, zieht das Lösungsmittel ab und erhitzt den zähen Rückstand am Hochvakuum 1 Std. auf  $100^\circ\text{C}$ . Anschliessend wird das Rohprodukt an  $\text{SiO}_2$  mit Ether/Pentan 1/2 als Laufmittel chromatographiert. Man fängt nur die hellgelbe Fraktion auf, zieht das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in Pentan und lässt bei  $-30^\circ\text{C}$  auskristallisieren. Das überstehende Lösungsmittel wird in der Kälte abgegossen und der Rückstand, das hellgelbe Pyridin-(2)-carbonsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamid, aus Pentan umkristallisiert. Fp.  $31^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 6 g (56%).  $\nu(\text{NH})$   $3290\text{ cm}^{-1}$  (KBr). (Gef.: C, 69.36; H, 5.89; N, 11.54; Molgew. massenspektrometrisch, 242.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$  ber.: C, 69.38; H, 5.82; N, 11.56%; Molgew. 242.3.)

Massenspektrum (Varian MAT CH5, 70 eV)  $m/e$ -Werte (rel. Int.): 242 (29)  $[M]^+$ , 227 (2), 209 (8), 122 (26), 119 (100), 104 (19), 78 (20), 77 (26).

*Darstellung von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)pyridin-(2)-carbonsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamidato-molybdän (Ia, Ib)*

2.80 g (10 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  und 2.5 g (10.3 mmol) Pyridin-(2)-carbonsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamid werden in 60 ml Pyridin 1.5 Std. am Rückfluss gekocht. Danach zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf, filtriert und chromatographiert die eingeengte Lösung mit Benzol an  $\text{SiO}_2$ . Für diese und alle folgenden chromatographischen Trennungen werden 1 m-Säulen mit etwa 1 cm Querschnitt verwendet. Bei der Chromatographie laufen die Zonen von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  voraus. Erreicht die rote Hauptzone das Ende der Säule, so eluiert man mit reinem Ether, bis das Eluat farblos ist. Die Säule ist nach der Chromatographie blau bis violett gefärbt.

*Diastereomerentrennung*. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Ether/Cyclohexan 1/3 auf und chromatographiert an  $\text{SiO}_2$ . Die Säule färbt sich dabei dunkel; eine Zonenbildung ist nicht zu erkennen. Man fängt das rote Eluat so lange auf, bis es nahezu farblos ist. Dann eluiert man mit Ether/Cyclohexan 1/1 eine zweite rote Fraktion. Die erste Fraktion enthält das (+)<sub>436</sub>-Diastereomere Ia, letztere das (-)<sub>436</sub>-Diastereomere Ib angereichert. Man nimmt beide Fraktionen getrennt in Ether/Cyclohexan 1/5 auf und chromatographiert ein zweites Mal an  $\text{SiO}_2$ . Jeweils aus den ersten 200–300 ml Eluat ge-



winnt man das (+)<sub>436</sub>-Isomere Ia nahezu optisch rein. Wird das Eluat farbloser, eluiert man analog zur ersten Chromatographie mit Ether/Cyclohexan 1/1 Fraktionen, in denen das (-)<sub>436</sub>-Isomere Ib angereichert ist. Das aus Ether/Pentan 1/2 umkristallisierte (+)<sub>436</sub>-Diastereomere Ia ist optisch rein und liefert lange, dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 122–123°C, während das (-)<sub>436</sub>-Diastereomere Ib bei der Kristallisation aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch mikrokristallin anfällt.

Bei der Kristallisation aus Ether/Pentan kristallisieren beide Diastereomere nebeneinander. Man kann daher die grossen Nadeln des (+)<sub>436</sub>-Isomeren Ia unter dem Mikroskop vom mikrokristallinen (-)<sub>436</sub>-Isomeren Ib abtrennen. Mehrmaliges Umkristallisieren der ausgelesenen Kristalle führt ebenfalls zu den reinen (+)<sub>436</sub>- und (-)<sub>436</sub>-Isomeren. Spezifische Drehwerte (0.6 mg/ml, Toluol): (+)<sub>436</sub>-Isomeres Ia:  $[\alpha]_{578}^{20} - 1240^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} - 3620^\circ$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} + 6180^\circ$ ,  $[\alpha]_{365}^{20} - 1235^\circ$ , (-)<sub>436</sub>-Isomeres Ib:  $[\alpha]_{578}^{20} + 585^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} + 2920^\circ$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} - 4650^\circ$ ,  $[\alpha]_{365}^{20} + 1455^\circ$ . (Gef.: C, 55.27; H, 3.88; N, 6.08; Molgew. osmometrisch in Benzol, 456. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SMo ber.: C, 55.02; H, 3.96; N, 6.11%; Molgew. 458.4.)

Massenspektrum (Varian MAT CH5, 12 eV), *m/e*-Werte, bez. <sup>98</sup>Mo (rel. Int.): 460 (50) [M]<sup>+</sup>, 432 (26) [M - CO]<sup>+</sup>, 404 (100) [M - 2 CO]<sup>+</sup>, 370 (7) [M - 2 CO - H<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>, 299 (11) [M - 2 CO - CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup>, 273 (37) [M - 2 CO - CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) - CN]<sup>+</sup>.

#### *Darstellung von Dicarboxyl(cyclopentadienyl)nikotinsäurethioamidato-molybdän (II)*

3 g (0.22 mol) Nikotinsäurethioamid und 6.1 g (0.22 mol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl werden in 80 ml Pyridin 1 Std. auf 80°C erhitzt. Nach Beendigung der CO-Abspaltung zieht man das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in Benzol/Ether 10/1 und chromatographiert an SiO<sub>2</sub> über eine kurze Säule. Es wird eine orangefarbene Substanz eluiert, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels pulvrig wird. Zur Reinigung wird sie zweimal aus Ether/Pentan 2/1 umkristallisiert. Ausbeute 1.2 g (16%). (Gef.: C, 44.36; H, 2.84; N, 8.04. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ber.: C, 44.07; H, 2.84; N, 7.91%; Molgew. 354.3.)

#### *Darstellung von Nikotinsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamid*

*Nikotinsäurechlorid.* 20 g (0.16 mol) Nikotinsäure werden in 200 ml Thionylchlorid 2 Stdn. am Rückfluss gekocht. Dann giesst man die Suspension in 300 ml Pentan, rührt 30 Min., dekantiert und sublimiert den Rückstand nach kurzem Trocknen bei 50°C im Hochvakuum. Am Kühlfinger scheidet sich das rein weisse Nikotinsäurechlorid ab. Ausbeute 21 g (91%).

*Nikotinsäure-N[(S)-1-phenylethyl]amid.* 20 g (0.14 mol) Nikotinsäurechlorid werden in 80 ml Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 17 g (0.14 mol) (S)-1-Phenylethylamin versetzt. Nach 1-stdg. Rückflusskochen giesst man das Reaktionsprodukt in Wasser. Man schüttelt das sich abscheidende rotbraune Öl mit Ether aus, rührt 30 Min. mit Aktivkohle und Natriumsulfat, filtriert und dampft die Lösung ein. Es bleibt ein gelbliches Pulver zurück. Ausbeute 19.5 g (61%).

*Nikotinsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamid.* 14 g (0.062 mol) Nikotinsäure-N[(S)-1-phenylethyl]amid und 2.8 g (0.013 mol) P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> werden in 50 ml Pyridin 2 Stdn. am Rückfluss gekocht. Anschliessend giesst man in 400 ml Wasser und

macht mit KOH leicht alkalisch. Der nach 1.0 Stdn. ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschliessend in Ether aufgenommen. Nach Trocknen des Ethers mit Natriumsulfat kristallisiert Nikotinsäure-*N*[(*S*)-1-phenylethyl]thioamid bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aus. Ausbeute 6.3 g (42%). (Gef.: C, 69.51; H, 5.70; N, 11.43.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$  ber.: C, 69.38; H, 5.82; N, 11.56%; Molgew. 242.4.)

*Darstellung von Dicarboxyl(cyclopentadienyl)nikotinsäure-N[(S)-1-phenylethyl]thioamidato-molybdän (IIIa, IIIb)*

2 g (8.2 mmol) Nikotinsäure-*N*[(*S*)-1-phenylethyl]thioamid und 2.2 g (7.8 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  werden in 30 ml Pyridin 2 Stdn. am Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand mit Benzol von  $70^{\circ}\text{C}$  auf, filtriert vom Ungelösten ab und chromatographiert die Lösung an  $\text{SiO}_2$ . Nach vollständiger Elution des nicht umgesetzten gelben Thioamids mit Benzol eluiert man mit reinem Ether eine rote Zone, die mit Benzol/Ether 10/1 erneut an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert wird. Die sehr langsam wandernde rote Substanz wird mehrmals aus Ether/Pentan umkristallisiert. Ausbeute 500 mg (14%). (Gef.: C, 55.11; H, 4.02; N, 5.72; Molgew. osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ , 447.  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  ber.: C, 55.02; H, 3.96; N, 6.11%; Molgew. 458.4.)

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF und der Firma Dynamit-Nobel AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 H. Brunner, M. Muschiol und W. Nowak, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 407.
- 2 H. Brunner, Top. Curr. Chem., 56 (1975) 67.
- 3 H. Brunner, Chemie in unserer Zeit, 11 (1977) 157.
- 4 H. Brunner und W.A. Herrmann, Chem. Ber., 106 (1973) 632.
- 5 H. Brunner und W.A. Herrmann, J. Organometal. Chem., 63 (1973) 339.
- 6 H. Brunner und W.A. Herrmann, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 423.
- 7 S.J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner und W.A. Herrmann, Angew. Chem., 87 (1975) 379; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 353.
- 8 H. Brunner, T. Burgemeister und J. Wachter, Chem. Ber., 108 (1975) 3349.
- 9 H. Brunner und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 107 (1976) 307.
- 10 H. Brunner, W.A. Herrmann und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C11.
- 11 H. Brunner und J. Wachter, Angew. Chem., 88 (1976) 342; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 316.
- 12 H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber., 110 (1977) 721.
- 13 W. Hieber und M. Gscheidmeier, Chem. Ber., 99 (1966) 2312.
- 14 W. Hieber und W. Rohm, Chem. Ber., 102 (1969) 2787.
- 15 G. Chandra, A.D. Jenkins, M.F. Lappert und R. Srivastava, J. Chem. Soc. A, (1970) 2550.
- 16 E.W. Abel und I.D.H. Towle, J. Organometal. Chem., 122 (1976) 253.
- 17 J.D. Wilkins, J. Organometal. Chem., 65 (1974) 383.
- 18 M.G.B. Drew und J.D. Wilkins, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 198.
- 19 J.F. Clarke, G.W.A. Fowles und D.A. Rice, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 417.
- 20 S.D. Robinson und A. Sahajpal, J. Organometal. Chem., 111 (1976) C26.
- 21 H. Brunner und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 142 (1977) 133.
- 22 M.G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 137 (1977) 329.
- 23 S.D. Robinson und A. Sahajpal, Inorg. Chem., 16 (1977) 2722.
- 24 H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber., 111 (1978) 379.
- 25 G. Spettel, Diplomarbeit, Universität Regensburg 1976.
- 26 Programm KIN 2 (Fortran): U. Kölle, Dissertation, Universität Heidelberg, 1969.
- 27 A.P. Terent'ev, V.M. Dem'yanovich, L.A. Golovleva und A.N. Kost, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 162 (1965) 365.
- 28 A.N. Kost, L.A. Golovleva, P.B. Terent'ev und M. Islam, J. Anal. Chem. USSR, 21 (1966) 765.
- 29 I. Bernal, to be published.