

Journal of Organometallic Chemistry, 150 (1978) 145–155
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**MOLEKÜLSTRUKTUR UND ABS. KONFIGURATION VON (+)-*p*-
 MENTHADIEN-(1,8)-ON-(2)-RHODIUM(I)-*b*⁵-CYCLOPENTADIENID,
 (+)-(4*S*-CARVON) Rh^I(C₅H₅)**

W. WINTER *, B. KOPPENHÖFER und V. SCHURIG *

*Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
 7400 Tübingen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. November 1977)

Summary

The title compound crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with 4 molecules in the unit cell (cell dimensions: a 9.778(2), b 10.639(2) and c 12.423(4) Å). The structure was solved by means of the heavy atom method. The rhodium atom is linked to both olefinic double bonds. The terpene carbonyl group does not participate in coordination to rhodium. Unlike the endocyclic olefinic group, which is approximately perpendicular to the coordination plane of rhodium, the exocyclic C—C double bond shows a considerable deviation from this arrangement. The π -complexation of carvone with rhodium proceeds diastereospecifically. The absolute configuration of (+)-carvone is 4*S* in agreement with the assignment derived by indirect chemical correlation.

Zusammenfassung

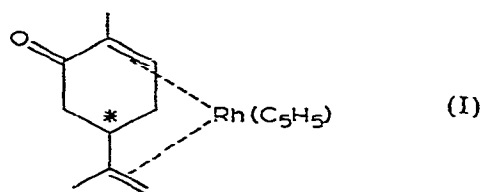
Die Titelverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Zelldimensionen: a 9.778(2), b 10.639(2) und c 12.423(4) Å). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Das Rhodium-Atom ist an die beiden olefinischen Doppelbindungen gebunden. Die Terpen-Carbonylgruppe ist an der Rh-Koordination nicht beteiligt. Im Unterschied zur endocyclischen Olefingruppierung, die bezüglich der Rh-Koordinationsebene nahezu senkrecht steht, ist die exocyclische C—C-Doppelbindung beträchtlich abgewinkelt. Die π -Komplexierung von Carvon an Rhodium verläuft diastereospezifisch. Die Absolute Konfiguration von (+)-Carvon ist 4*S*, in Übereinstimmung mit der durch indirekte chemische Korrelation abgeleiteten Zuordnung.

* Korrespondenzautoren (Röntgenstrukturanalyse: W.W.).

Einleitung

Optisch aktive Naturstoffe oder deren Derivate werden zunehmend als chirale Liganden in Übergangsmetallkomplexen für die asymmetrische Homogenkatalyse [1], zur polarimetrischen Untersuchung von Austauschgleichgewichten [2] und zur chromatographischen Racematspaltung [3] herangezogen. Das in beiden Antipoden optisch rein in der Natur vorkommende *p*-Menthadien-(1,8)-on-(2), Carvon, bildet mit Rhodium(I) sowohl stabile Diolefin- π -Komplexe [4] als auch nach Acylierung in 3-Stellung stabile β -Diketonat-Chelate [5]. Übergänge zwischen beiden Bindungsarten zum Metall wurden unter Elektronenimpakt massenspektrometrisch nachgewiesen [5]. Die Stabilität der Carvon-Rhodium- π -Komplexe ist aus mehreren Gründen unerwartet: (a) hohe Alkylsubstitution der Doppelbindungen erniedrigt die Stabilität von Olefin-Rhodium-Komplexen [2,6,7]; (b) Cyclohexen-Rhodium-Komplexe zeigen gegenüber den analogen Fünf- und Siebenring-Komplexen eine stark verminderte Stabilität [2]; (c) auch bei optimaler Konformation des Carvons ist die gegenseitige Anordnung der olefinischen Doppelbindungen zur Koordination ungünstig.

Die Formulierung von (Carvon) $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (I) als Diolefin- π -Komplex ohne Bindungsbeteiligung der Enon-Carbonylgruppe des Terpens sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Ausserdem sollte die Absolutkonfiguration von koordiniertem (+)-Carvon direkt bestimmt werden.



Kristalldaten und Intensitätsmessung

Einkristalle von I konnten durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhalten werden, Schmelzpunkt: 179°C (unkorr.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 240^\circ\text{C}$ (*c* 0.1, CHCl_3).

Bei der Synthese von I [4b] wurde (+)-Carvon verwendet. Bürger-Präzessionsaufnahmen zeigten orthorhombische Kristallsymmetrie. Aus den systematischen Auslöschungen ($h00$ für $h = 2n + 1$, $0k0$ für $k = 2n + 1$, $00l$ für $l = 2n + 1$) folgte eindeutig die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_12_12_1$. Exakte Zellkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer Nonius CAD-4 bestimmt (25 Reflexe, 2θ : 10–30°).

a 9.778(2), b 10.639(2), c 12.423(4): $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V 1292.4 Å³; Z 4; $D_{\text{rönt.}}$ = 1.62 g cm⁻³, $D_{\text{exp.}}$ = 1.60 g cm⁻³; $F(000) = 644$ e; $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 11.7 cm⁻¹. Die Reflexintensitäten eines Kristalls mit den ungefähren Abmessungen 0.2 × 0.2 × 0.15 mm wurden mit Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) im ω/θ -scan gemessen. In einem Beugungswinkel-Bereich von $\theta = 3 - 25^\circ$ wurden 1325 unabhängige Reflexe registriert (h, k, l -Oktant). Nach der LP-Korrektur wurden 1172 Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$ "beobachtet" eingestuft. Aufgrund der

TABELLE 1
 LAGEPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON I^a (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rh	-0.0501(1)	0.5179(1)	0.4703(1)	0.0266(5)	0.0230(5)	0.0317(5)	-0.0026(5)	0.0009(7)	0.0012(5)
O	0.0449(17)	0.1923(12)	0.6006(13)	0.0573(85)	0.0451(73)	0.1142(122)	0.0429(82)	-0.0108(114)	-0.0142(85)
C1	0.0731(17)	0.4113(17)	0.5876(14)	0.0236(97)	0.0515(103)	0.0354(86)	0.0058(81)	-0.0015(83)	-0.0035(82)
C2	0.0097(16)	0.2789(17)	0.5519(16)	0.0238(90)	0.0386(92)	0.0588(124)	0.0090(89)	-0.0177(79)	-0.0008(69)
C3	0.1727(19)	0.2617(16)	0.4444(18)	0.0414(105)	0.0299(88)	0.0306(164)	-0.0087(95)	-0.0056(106)	0.0150(83)
C4	0.1942(19)	0.3804(17)	0.3760(14)	0.0412(104)	0.0382(96)	0.0293(87)	-0.0082(78)	0.0075(79)	0.0087(84)
C5	0.2562(15)	0.4822(17)	0.4502(13)	0.0219(68)	0.0438(90)	0.0512(101)	0.0024(91)	0.0034(71)	-0.0013(77)
C6	0.1510(15)	0.5130(16)	0.5408(12)	0.0336(73)	0.0430(87)	0.0290(72)	0.0039(91)	0.0042(74)	-0.0041(82)
C7	0.0155(25)	0.4222(26)	0.7053(15)	0.0744(163)	0.1214(208)	0.0226(88)	-0.0005(114)	0.0030(101)	-0.0025(158)
C8	0.523(22)	0.4316(15)	0.3350(13)	0.0379(86)	0.0322(77)	0.0340(82)	0.0010(67)	-0.0021(96)	0.0065(102)
C9	-0.0700(20)	0.3665(17)	0.3493(15)	0.0333(106)	0.0419(96)	0.0440(97)	-0.0120(81)	0.0026(90)	0.0025(91)
C10	0.0737(21)	0.5250(23)	0.2415(12)	0.0697(129)	0.0375(142)	0.0193(69)	0.0217(96)	0.0099(85)	0.0133(146)
C11	-0.1930(24)	0.6500(24)	0.3835(24)	0.0495(143)	0.0607(147)	0.1117(221)	0.0170(151)	-0.0036(147)	0.0287(127)
C12	-0.2768(21)	0.5810(20)	0.4581(34)	0.0343(114)	0.0423(115)	0.1860(335)	0.0001(192)	0.0254(186)	0.0172(96)
C13	-0.2353(30)	0.6019(27)	0.5709(31)	0.0595(168)	0.0707(184)	0.1493(316)	-0.0450(197)	0.0127(194)	0.0298(150)
C14	-0.1257(36)	0.6822(30)	0.5680(37)	0.0981(258)	0.0703(217)	0.2183(454)	-0.0865(256)	-0.0281(285)	0.0669(207)
C15	-0.0962(24)	0.7253(20)	0.4506(43)	0.0441(136)	0.0218(104)	0.2721(510)	-0.0113(198)	-0.0086(239)	0.0110(92)

^a Anisotrope Temperaturkorrektur in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{23}hkb^*c^* + 2U_{13}hka^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

Kristallabmessungen und des linearen Absorptionskoeffizienten konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Lageparameter des Rhodiumatoms konnten einer 3d-Patterson-Synthese [8] entnommen werden ($R = 0.18$ nach 3 isotropen Verfeinerungszyklen; $R = [\Sigma(|F_0| - |F_c|)] / \Sigma|F_0|$). Eine darauffolgend berechnete Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Positions-Parameter aller übrigen Nicht-Wasserstoffatome. Vier Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierten bei $R = 0.069$. Die anisotrope Verfeinerung dieser Atome konvergierte nach weiteren 3 Cycles bei $R = 0.048$. In diesem Stadium konnten 8 Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Sie wurden versuchsweise in weitere Verfeinerungszyklen mit einbezogen und führten zu einer Erniedrigung des R -Werts auf 0.040. Die daraus resultierenden Wasserstoff-Bindungsabstände erschienen jedoch wenig sinnvoll und da weitere Wasserstoff-Atome nicht lokalisiert werden konnten, wurde die Verfeinerung ohne Wasserstoffatome als abgeschlossen betrachtet. Tab. 1 enthält die endgültige Lage- und Temperatur-Parameter für I.

Bestimmung der absoluten Konfiguration

In der voranstehend beschriebenen Strukturverfeinerung wurden die Streufaktorkurven der Rh, C und O-Atome einer Arbeit von Cromer und Mann [9] entnommen. Der Effekt der anomalen Dispersion des Rh-Atoms wurde anhand der $\Delta f'$ - und $\Delta f''$ -Werte von Cromer und Libermann [10] berücksichtigt.

Zur Unterscheidung der beiden möglichen enantiomeren Strukturen wurde das enantiomorphe Strukturmodell unter identischen Bedingungen verfeinert. Während

TABELLE 2

BESTEMMUNG DER ABSOLUTEN KONFIGURATION

h	k	l	$F_c(hkl)$	Beobachtetes Verhältnis	$F_c(hkl)$
3	1	1	67.8	>	66.0
3	1	2	113.3	>	112.2
1	1	3	89.4	<	90.0
3	1	3	58.8	>	57.0
4	2	3	89.5	<	90.1
6	2	3	73.8	<	74.1
2	1	4	58.8	<	59.6
3	1	4	63.1	>	61.9
5	1	4	70.1	<	71.4
5	2	4	40.6	>	39.7
2	3	4	51.7	<	52.9
6	7	4	36.1	>	35.3
6	1	5	57.2	>	56.8
1	2	5	83.7	<	84.7
1	3	5	58.3	>	57.8
2	3	5	57.4	>	56.7
2	1	6	63.6	<	64.9

das ursprünglich gewählte Modell bei $R = 0.0480$ und $R_G = 0.0702$ konvergierte, konnte dessen Enantiomer nur bis $R' = 0.0490$ und $R_G' = 0.0711$ verfeinert werden. ($R_G = [\sum w \Delta^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$). Nach dem R -Faktor-Test von Hamilton [11] ist damit die Wahrscheinlichkeit, dass das ursprünglich angenommene Strukturmodell die richtige abs. Konfiguration wiedergibt, $>99.5\%$ (bei 1172 Reflexen, 158 Parametern und $R_G/R_G' = 1.010$).

Zur weiteren Bestätigung der abs. Konfiguration von I wurden 17 ausgewählte Friedel-Paare auf dem Diffraktometer genau vermessen. Wie Tab. 2 zeigt, stimmt das beobachtete $F_o(hkl)/F_o(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ -Verhältnis bei allen Reflexen mit den berechneten F_c -Werten überein. Die Übereinstimmungsfaktoren der beiden enantiomeren Strukturen mit diesen ausgewählten Reflexen betragen nach der Verfeinerung des Skala-Faktors $R = 0.027$ und $R' = 0.041$.

Alle Rechnungen wurden mit der Anlage Telefunken TR 440 am Rechenzentrum der Universität Tübingen durchgeführt.

Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur

Die Tabellen 3 und 4 geben einen Überblick über die Bindungs-Abstände bzw. -Winkel in I. Zur Überprüfung der aus der Methode der kleinsten Fehlerquadrate resultierenden Standardabweichungen wurden die Standardabweichungen der ermittelten Atomkoordinaten nach der Formel von Cruickshank [12] berechnet. Nimmt man durchschnittliche Temperaturfaktoren von $B = 2.0$ bzw. 5.5 \AA^2 für die Rh- bzw. C-Atome an, dann beträgt die Standardabweichung der C-Atomkoordinaten ca. 0.015 \AA . Wie ein Vergleich mit Tab. 1 zeigt, liegt dieser Wert sogar teilweise niedriger als die angegebenen "least-squares"-Werte.

Zur Beschreibung der Koordinationsverhältnisse des Rhodiumatoms diene die annähernd planare Fläche zwischen den Mittelpunkten der Olefingruppierungen, dem Mittelpunkt des Cp-Rings und dem Rh-Atom (s.a. Tab. 5). Zu dieser so definierten "Koordinations Ebene" des Rhodiums steht der ebenfalls annähernd planare Cp-Ring nahezu senkrecht (Neigung des Cp-Rings mit C15 in Richtung Rh ca. 5°).

In Rhodium- π -Komplexen des unsubstituierten Äthylens steht die Olefin-Ebene senkrecht zur Olefin-Metall-Bindungsachse [13,14]. Gegenüber dieser

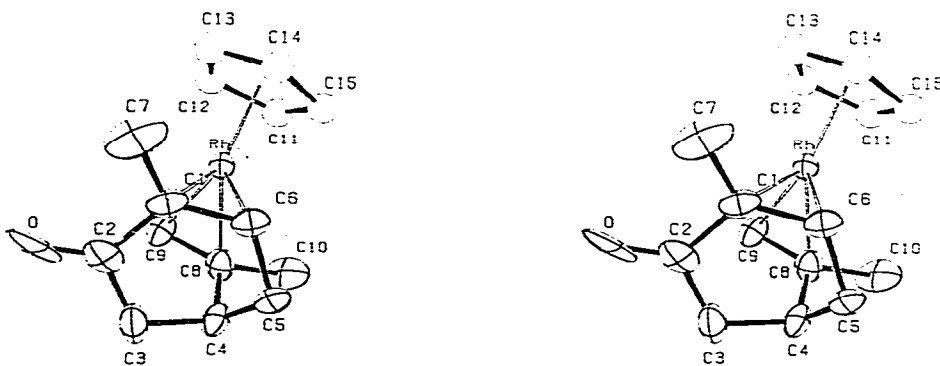


Fig. 1. ORTEP-Stereo-Zeichung von I. Die thermischen Ellipsoide des Carvon-Liganden entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

TABELLE 3

INTERATOMARE BINDUNGS-ABSTÄNDE IN I (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Rh—C1	2.205(17)	C2—O	1.19(2)
Rh—C6	2.153(15)	C3—C4	1.54(3)
Rh—C3	2.161(17)	C4—C5	1.55(2)
Rh—C9	2.212(17)	C4—C8	1.58(3)
Rh—C11	2.32(2)	C5—C6	1.57(2)
Rh—C12	2.32(2)	C8—C9	1.39(3)
Rh—C13	2.37(3)	C8—C10	1.54(2)
Rh—C14	2.26(2)	C11—C12	1.49(4)
Rh—C15	2.27(2)	C12—C13	1.47(4)
C1—C2	1.48(2)	C13—C14	1.37(4)
C1—C6	1.45(2)	C14—C15	1.56(5)
C1—C7	1.58(2)	C15—C11	1.45(4)
C2—C3	1.57(3)		

idealen Geometrie können bei Komplexen substituierter Äthylene Abweichungen auftreten, die sich folgendermassen beschreiben lassen (Fig. 2).

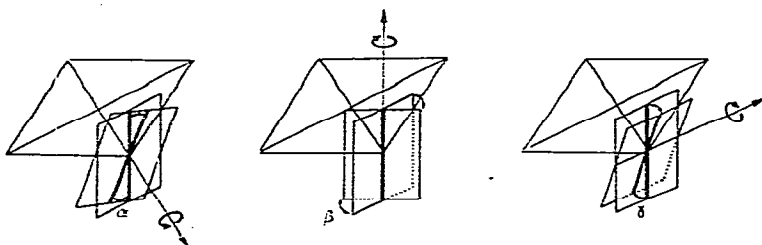


Fig. 2. Abweichungen der Olefin—Metall-Bindungsgeometrie von der idealen Anordnung. (a) Rotation des Olefins um die Olefin—Metall-Bindungsachse (Winkel α) (z.B. koordiniertes *trans*-2-Buten). (b) Rotation des Olefins um die Olefin-Bindungsachse (Winkel β) (z.B. koordiniertes *cis*-2-Buten). (c) Rotation des Olefins um eine Achse, die zu den beiden oben genannten Achsen senkrecht steht (Winkel γ). (z.B. koordiniertes Isobuten).

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL IN I (Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C6—Rh—C1	38.7(0.6)	O—C2—C3	122.2(1.8)
C9—Rh—C8	37.2(0.7)	C2—C3—C4	116.4(1.4)
C9—Rh—C1	97.1(0.7)	C3—C4—C5	107.5(1.4)
C8—Rh—C1	92.4(0.6)	C3—C4—C8	110.0(1.5)
C8—Rh—C6	83.3(0.7)	C5—C4—C8	107.8(1.3)
C9—Rh—C6	109.8(0.7)	C4—C5—C6	107.5(1.3)
Rh—C1—C6	68.7(0.9)	C5—C6—C1	118.9(1.5)
Rh—C6—C1	72.6(0.9)	C4—C8—C10	110.3(1.7)
Rh—C9—C8	69.5(1.0)	C4—C8—C9	122.9(1.4)
Rh—C8—C9	73.4(1.1)	C9—C8—C10	122.2(1.8)
Rh—C1—C7	112.5(1.3)	C11—C15—C14	106.2(2.5)
C7—C1—C6	120.5(1.6)	C15—C14—C13	110.1(3.2)
C7—C1—C2	112.8(1.6)	C14—C13—C12	107.0(3.4)
C6—C1—C2	122.5(1.5)	C13—C12—C11	110.8(2.5)
C1—C2—C3	114.9(1.5)	C12—C11—C15	105.8(2.8)
C1—C2—O	122.9(1.8)		

TABELLE 5
BESTE EBENE

Ebene C11—C15	Abweichungen (Å)	Ebene C1—C3, C5, C6	Abweichungen (Å)
C11	0.004	C1	-0.031
C12	-0.015	C2	0.106
C13	0.022	C3	-0.094
C14	-0.019	C5	0.079
C15	0.009	C6	0.060
"Rh-Koordinationsebene"		Abweichungen (Å)	
Mittelpunkt Cp-Ring	0.020		
Rh	-0.048		
Mittelpunkt C1—C6	0.014		
Mittelpunkt C8—C9	0.014		

Aus den Lageparametern der beteiligten Atome errechnen sich folgende Werte:

C1—C6	$\alpha_1 = 2^\circ$	$\beta_1 = 2^\circ$	$\gamma_1 = 2^\circ$
C9—C8	$\alpha_2 = 26^\circ$	$\beta_2 = 4^\circ$	$\gamma_2 = 2^\circ$

Unter Berücksichtigung der mittleren Standardabweichung bei der Winkelbestimmung (ca. 1.5° ; s.a. Tab. 4) ist nur der Winkel α_2 als signifikant zu betrachten. Die β -Werte wurden aus den Positionen der Olefin-"Substituenten" C2, C7, C5 (bei C1—C6) und C4, C10 (bei C9—C8) bestimmt. Ebenen, die durch diese Atome gehen und parallel zu den Olefin-Bindungsachsen liegen, vermögen die Winkel β nur unvollkommen zu beschreiben, so dass ihnen angesichts der geringen β -Beiträge keinerlei Bedeutung zukommt.

Eine analoge Bindungsgeometrie hinsichtlich des Diolefin-Liganden haben Baenziger und Mitarb. [15] bei einem Dipenten-Platin-dichlorid-Komplex gefunden: Die Ringdoppelbindung steht senkrecht auf der Pt—Cl-Koordinationsebene, während die Isopropenyl-Doppelbindung um einen dem obigen Winkel α entsprechenden Betrag von ca. $25-27^\circ$ verdreht ist. Dass die Diolefin-Anordnung bei dem Pt—Dipenten-Komplex und bei I starke Ähnlichkeit aufweist, wurde bereits früher vermutet [4b].

Während die beiden Doppelbindungen im Pt-Dipenten-Komplex innerhalb der Standardabweichungen gleich lang sind [1.53(5) bzw. 1.56(5) Å], hat die cyclische konjugierte Enon-Doppelbindung C1—C6 in I unterschiedlichen Bindungscharakter im Vergleich zur exocyclischen Doppelbindung C8—C9: Eine C1—C2-Bindungslänge von 1.45(2) Å spricht für eine starke π -Rückbindung aus gefüllten Rh-d-Orbitalen in unbesetzte π^* -Olefin-Orbitale. Eine maximale π -Rückbindung ist aber nur möglich, wenn die Doppelbindungsachse senkrecht zur Rh-Koordinationsebene steht. Es ist daher nicht unerwartet, dass diese senkrechte Anordnung von der C1—C6-Doppelbindung eingenommen wird, zumal die elektronenziehende Carbonylgruppe C2—O eine solche Rückbindung begünstigt. Die koordinierte Isopropenyl-Doppelbindung C8—C9 zeigt demgegenüber mit einem Bindungsabstand von 1.39(3) Å einen starken σ -Hinbindungsanteil. Die Abwinkelung um α beeinträchtigt nicht die rotationssymmetrische σ -Hinbindung.

Ähnliche Bindungsverhältnisse haben Allen und Mitarb. [16] bei einem Norbornadien-Rh-acac-Komplex gefunden, in dem eine der beiden C=C-Bindungen durch die Substitution mit 2-Methoxycarbonyl-Gruppen auf 1.415(9) Å aufgeweitet ist (im Vergleich zur unsubst. C=C-Bindung mit 1.370(10) Å). Mit den bisher bekanntgewordenen C=C-Abständen bei Rh-Diolefin-Komplexen mit einer Variationsbreite von 1.37–1.44 Å [15–24] können die gefundenen Werte bei (I) gut korreliert werden.

Auch der Einfluss der unsymmetrischen Substitution der Olefingruppierungen auf die Rh–C(Olefin)-Bindungslängen tritt beim Carvon-Komplex I deutlich hervor: Die Endpunkte der beiden Doppelbindungen C1 bzw. C9 sind mit 2.21(2) Å etwas weiter vom Rh-Atom entfernt als die Endpunkte C6 bzw. C8 (2.15–2.16(2) Å).

Dies entspricht einer geringfügigen Drehung der Olefin–C–C-Bindungsachse um den Winkel γ ($\sim 2^\circ$; s. Fig. 2).

Analoge Bindungslängen-Differenzen finden sich bei allen bekannten Di-Olefin–Rh-Komplexen, in denen die beiden Olefin–C-Atome unterschiedlich substituiert sind [18,20,23,25]. Der Substituenteneinfluss auf die Rh–C(Olefin)-Bindungslängen macht sich sogar bei einem 1,5-COD–Rh–Cp-Komplex bemerkbar [17], dessen 1,5-COD-Ligand zwar völlig symmetrisch substituiert ist, der aber am Cp-Ring eine Carboxymethylgruppe trägt und dadurch um ~ 0.02 Å unterschiedliche Rh–C(Olefin)-Bindungen ausbildet.

In Übereinstimmung mit den IR-Daten von I und von bereits früher beschriebenen Carvon–Rh(I)-Komplexen [4b] ist die Carbonylgruppe an der Rh-Koordination nicht beteiligt.

Starke Alternanz zeigen die Rh–C-Bindungslängen zum Cp-Ring, die zwischen 2.23(2) und 2.37(3) Å liegen. Diese und die damit zusammenhängenden Schwankungen in den C–C-Bindungslängen im Cp-Ring [1.37(5)–1.56(5) Å] müssen jedoch wegen der hohen therm. Bewegung der Cp–C-Atome mit größter Vorsicht betrachtet werden (s.a. die therm. Parameter in Tab. 1). Mit Sicherheit liegt beim Carvon-Komplex(I) keine Gleichverteilung der Rh–C(Cp) bzw. C–C(Cp)-Bindungslängen vor, die nach Überlegungen von Mason und Mitarb. [26] nur bei Cp-Komplexen mit zylindrischer Symmetrie um das Metallatom zu erwarten wäre. Die Degenerierung der Rh-*d*-Orbitale durch das Ligandenfeld des Carvons dürfte dafür verantwortlich sein, dass das Überlappungsintegral zwischen den Rh-*d*-Orbi-

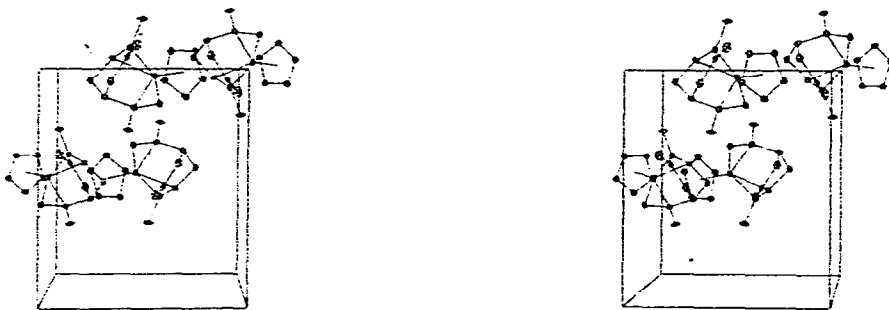


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von I ([100] horizontal, [001] vertikal, Blickrichtung entlang [010]).

talen und den e_1^+ bzw. e_1^- -Cp-MO's nicht mehr gleich gross ist. Ob beim Cp-Komplex (I) ein ähnlicher Bindungszustand vorliegt, wie dies Day und Mitarb. als "Typ B" [21] beschreiben (lokalisierte σ -Bindung zu einem Cp-C-Atom und 2 Olefin-Donor-Bindungen), kann wegen der vorher erwähnten, hohen therm. Bewegung des Cp-Rings nicht entschieden werden. Genauere Aussagen hierzu können nur anhand von Intensitätsmessungen bei tiefen Temperaturen ($< -150^\circ\text{C}$) gemacht werden (oder m.E. durch eine Korrektur der therm. Bewegung nach Schomaker-Trueblood [27]).

Die Packung von I in der orthorhombischen Elementarzelle zeigt die stereoskopische Fig. 3.

Stereochemie von I

Die Koordination der enantiotopen Seiten eines prochiralen Olefins an ein Metallatom führt zu Enantiomeren [28], während für den Fall zweier isolierter prochiraler Olefine unterschiedlicher Konstitution $2^2 = 4$ Diastereomere resultieren, die paarweise enantiomer zueinander sind. Enthält der Komplex ausserdem ein beliebiges zusätzliches Chiralitätselement, so sollten a priori $2^3 = 8$ Diastereomere auftreten. Im vorliegenden chiralen Carvonkomplex kann jedoch von diesen vier theoretisch möglichen, zueinander diastereomeren Enantiomerenpaaren nur ein einziges realisiert werden. Dies lässt sich auf die sterischen Anforderungen bei der Koordination zurückführen:

Die Konformation des Carvon-Liganden kann vereinfacht mit einem "envelope"-Cyclohexen verglichen werden. Eine Komplexierung der endocyclischen Doppelbindung erfolgt ausschliesslich von der diastereotopen Seite her, auf der die axial angeordnete und durch die Konfiguration des Chiralitätszentrums C4 festgelegte Isopropenylgruppe liegt. Für (+)-4S-Carvon (s.u.) ist das die 1Re, 6Re-Seite [29]. Die exocyclische Doppelbindung wird spezifisch von der 8Re, 9Re-Seite her koordiniert. Hierzu muss die Isopropenylgruppe so um die Bindung C4-C8 gedreht werden, dass eine für 1,5-Dienkomplexe typische Anordnung näherungsweise erreicht wird. Die Komplexierung von Carvon an Rhodium, die zu drei neuen Chiralitätszentren führt, verläuft also diastereospezifisch.

Mit Ausnahme von C4 (und der daran substituierten Isopropenylgruppe) liegen erwartungsgemäss alle Ringatome innerhalb von 0.2 Å in einer Ebene (s. Tab. 5). Aus dieser Ebene wird die "envelope"-Ebene C3-C4-C5 durch die Isopropenyl-Rh-Koordination um ca. 28° herausgedreht. Die unseres Wissens nach einzige Strukturbestimmung eines Carvon-Derivats (des inaktiven *dl*-Carvonoxims (Fp. 92°C)) mit intakten Doppelbindungen zeigt naturgemäss eine abweichende Konformation [30]: Wegen der fehlenden Koordination beider Olefin-Gruppierungen steht die Isopropenylgruppe äquatorial mit umgeklappter "envelope"-Konformation.

Absolutkonfiguration von (+)-Carvon

Die röntgenographische Bestimmung der Absolutkonfiguration chiraler Terpene als kristalline Metall- π -Komplexe ist nur gelegentlich durchgeführt worden [31]. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, kommt koordiniertem (+)-Carvon die 4S-Konfiguration [32] zu. Nach der Sequenzregel [32] ist die Konfiguration an C4 von

4*S*-Carvon nach Koordinierung mit Rh als 4*R* zu spezifizieren. Die systematische Bezeichnung für I lautet: (+)-*h*⁴-(1*S*, 4*R*, 6*R*, 8*S*)-*p*-menthadien-(1,8)-on-(2)-rhodium(I)-*h*⁵-cyclopentadienid. Damit ist die Konfigurationszuordnung von rechtsdrehendem Carvon durch indirekte chemische Korrelation [33] zu (+)-4*S*-Carvon bestätigt. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Konfiguration des zur Synthese von I verwendeten (+)-Carvons bei der π -Komplexierung mit Rh(I) erhalten bleibt. Tatsächlich lässt sich an dem zur Darstellung von I verwendeten, aus $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und (+)-Carvon in Äthanol erhältlichen dimeren Carvon-rhodium(I)-chlorid zeigen, dass nach Einwirkung von Cyanidanionen freies Carvon mit unverändertem Drehsinn zurückgebildet wird [4b]. Ausserdem bieten zu I analoge 16-Elektronenkomplexe die Möglichkeit der polarimetrisch verfolgbaren Substitution von chiralem Carvon durch achirale Diolefine (Norbornadien, Cyclooctadien), aus denen das Terpen unverändert hervorgeht [2]. I erweist sich als 18-Elektronenkomplex erwartungsgemäss [6] substituitionsinert gegenüber Diolefin-Austauschreaktionen, und auch die Einwirkung von Cyanidanionen führt nicht zur Abspaltung von Carbon.

Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter ist auf Anfrage bei einem der Autoren erhältlich (W.W.).

Dank

W.W. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe. V.S. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für Unterstützung und der Firma Haarmann und Reimer, GmbH, Holzminden, für die Überlassung von (+)-Carvon.

Literatur

- 1 I.D. Morrison, R.E. Burnett, A.M. Aguiar, C.K. Morrow und C. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1301; H.B. Kagan und T.-P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429; H.B. Kagan, *Pure Appl. Chem.*, 43 (1975) 401; W. Beck und H. Menzel, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 75 und dort zit. Lit.
- 2 V. Schurig, *Chem. Ztg.*, 101 (1977) 173.
- 3 V. Schurig, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 113, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 110.
- 4 a) B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.I. Yarrow, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1974) 1054. b) V. Schurig, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 457.
- 5 K.D. Haegeler, V. Schurig und D.M. Desiderio, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1960.
- 6 R. Cramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4621.
- 7 V. Schurig und E. Gil-Av, *Chem. Commun.*, 1971, 650.
- 8 SHELX-Programm-System von G.M. Sheldrick, Version 1975.
- 9 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A, 24 (1968) 321.
- 10 D.T. Cromer und D.L. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 11 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 502.
- 12 D.W.J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960) 774.
- 13 I.A. Evans und D.R. Russell, *Chem. Commun.*, (1971) 197.
- 14 V.W. Day, B.R. Stults, K.I. Reimer und A. Shaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1227.
- 15 N.C. Baenziger, R.C. Metrud und J.R. Doyle, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 237.
- 16 D. Allen, C.J.L. Lock, G. Turner und J. Powell, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 2707.
- 17 M. Arthurs, S.M. Nelson und M.G.B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1977) 779; s. dort weitere Lit..
- 18 T.G. Hewitt und J.J. de Boer, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 817.
- 19 J.A. Ibers und R.G. Snyder, *Acta Crystallogr.*, 15 (1962) 923.
- 20 A. Immirzi und G. Allegra, *Acta Crystallogr.*, B, 25 (1969) 120.
- 21 V.W. Day, J.K. Reimer und A. Shaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1227; *Chem. Commun.*, (1975) 403.

- 22 J.A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 389.
- 23 M. Green, J.A.K. Howard, R.P. Hughes, S.C. Kellett und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2007.
- 24 J. Jecný und K. Huml, *Acta Crystallogr. B*, 30 (1974) 1105.
- 25 M.G.B. Drew, S.M. Nelson und M. Sloan, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1484.
- 26 M.J. Bennett, M.R. Churchill, M. Gerlock und R. Mason, *Nature (London)*, 201 (1964) 1318.
- 27 V. Schomaker und K.N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B*, 24 (1968) 63.
- 28 G. Paiaro, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 319.
- 29 K.R. Hanson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2731; V. Prelog und G. Helmchen, *Helv. Chim. Act.*, 55 (1972) 2581.
- 30 A.C. Villa, A. Manfredotti und C. Guastini, *Acta Crystallogr. B*, 32 (1976) 909.
- 31 G.R. Brubaker und L.E. Webb, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7199; G.D. Smith, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3392; C. Krüger, *Chem. ber.*, 109 (1976) 3574.
- 32 R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 413.
- 33 W. Hückel, *J. Prakt. Chem. [2]*, 157 (1941) 225; K. Freudenberg und W. Lwowski, *Justus Liebigs Ann., Chem.*, 587 (1954) 213.