

*Journal of Organometallic Chemistry*, 129 (1977) 91–96  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ABSOLUTE KONFIGURATION EINES $\eta$ -CYCLOPENTADIENYLDICARBONYLMOLYBDÄN-CHELAT- KOMPLEXES

A.T. LIU, W. BECK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)*

G. HUTTNER \* und H. LORENZ

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Arcisstrasse 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. September 1976)

### Summary

The crystal and molecular structure of  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MoC(O)CHPhCHCH<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub> has been determined by X-ray analysis (1292 diffractometer data,  $R_1 = 0.056$ ). The absolute configuration of the complex has been inferred from the known configuration of the CHCH<sub>3</sub> carbon atom of the chelating ligand, which remains unaltered during preparation of the compound. The individual molecules within the crystal are linked by intermolecular N··H··O hydrogen bridges (N··H··O 291 pm).

### Zusammenfassung

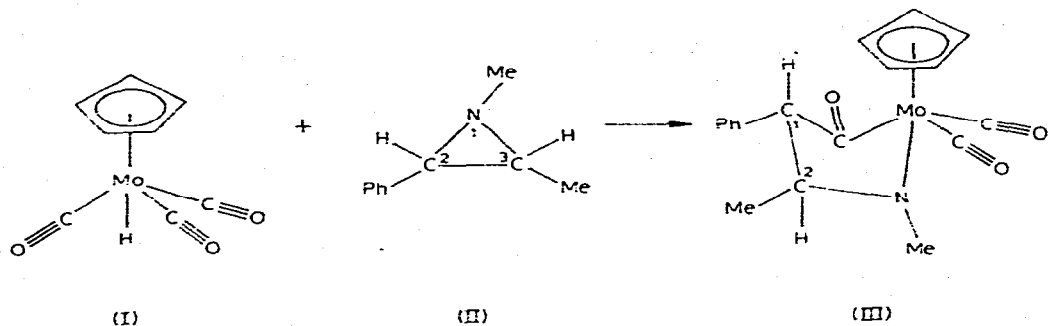
Die Kristall- und Molekülstruktur von  $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MoC(O)CHPhCHCH<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub> wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (1292 Diffraktometer-Daten,  $R_1 = 0.056$ ). Die absolute Konfiguration des Komplexes ergab sich aus der Kenntnis der Konfiguration am CHCH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatom des Chelatliganden, die bei der Synthese der Verbindung erhalten bleibt. Die einzelnen Moleküle werden im Kristall durch intermolekulare N··H··O-Wasserstoffbrücken zusammengehalten (N··H··O 291 pm).

---

$\eta$ -Cyclopentadienyltricarbonsäuremolybdänhydrid, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>MoH (I) reagiert mit substituierten Aziridinen zu  $\beta$ -Aminoacyl-Chelat-Komplexen [1,2]. Die einheitliche Morphologie der bei diesen Reaktionen erhaltenen Kristallite deutete ebenso wie <sup>1</sup>H-NMR- und CD-Spektren darauf hin, dass die Bildung der Chelat-

\* Sonderdruckerfordernngen bitte an Dr. Gottfried Huttner

Komplexe unter vollständiger asymmetrischer Induktion verläuft [2]. Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde nachgewiesen, dass die Umsetzung von *cis*-(2*R*, 3*S*)-1,3-Dimethyl-2-phenylaziridin (II) mit I ausschliesslich zur (*S*<sub>Mo</sub>, *R*<sub>N</sub>, 1*S*, 2*S*)-Chelat-Verbindung III führt:



### Strukturbestimmung

Ein Kristall (0.25 × 0.25 × 0.30 mm) von III wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Seine Zellkonstanten wurden Präzessionsaufnahmen näherungsweise ermittelt und durch Anpassung an die 2θ-Werte 15 hoch indizierter Reflexe (2θ > 20°, Vierkreis-Diffraktometer SYNTEX-P2<sub>1</sub>, Graphit-Monochromator, λ-Mo-K<sub>α</sub> = 71.069 pm) verfeinert.

Die Messdaten wurden nach der ω-Scan-Methode gesammelt: Δω = 1°, 0.9 ≤ ω̇ ≤ 27.9° min<sup>-1</sup>, Untergrundmesszeit = Peakmesszeit. Die Lösung (Schweratommethode) und die Verfeinerung (volle Matrix) der Struktur erfolgten mit dem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL zunächst in der Raumgruppe P4<sub>1</sub>2,2. Die absolute Konfiguration des Komplexes wurde aufgrund der Kenntnis der Konfiguration an einem Kohlenstoffatom (C5 in Fig. 1) der Verbindung ermittelt. Nach dieser Festlegung erwies sich die zu P4<sub>1</sub>2,2 enantiomorphe Raumgruppe P4<sub>3</sub>2,2 als richtig, auf die daher die in Tab. 1 angegebenen Parameter bezogen sind.

### Ergebnisse

Eine Ansicht des Moleküls gibt Fig. 1; Kristall- und Strukturdaten finden sich in Tab. 1.

Das Molekül III zeigt den für Verbindungen des Typs η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MoL<sub>4</sub> [3–8] typischen idealisiert tetragonal pyramidalen Bau: Die Spitze der Pyramide wird vom η-Cyclopentadienyl-Liganden eingenommen; zwei zueinander *cis*-ständige Positionen an der Basis der Pyramide sind von Carbonylgruppen besetzt; an die zwei verbleibenden Koordinationsstellen ist der 1-Phenyl-2-methyl-*N*-methyl-propionyl-Ligand über den Amin-Stickstoff und das Acylkohlenstoffatom als Chelatligand gebunden. Der Bau des Moleküls III gleicht damit dem der unsubstituierten Stammverbindung η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MoC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, deren Struktur von Jones und Guggenberger bestimmt wurde [8].

Der Cyclopentadienylring ist innerhalb der Fehlergrenzen eben und liegt an-

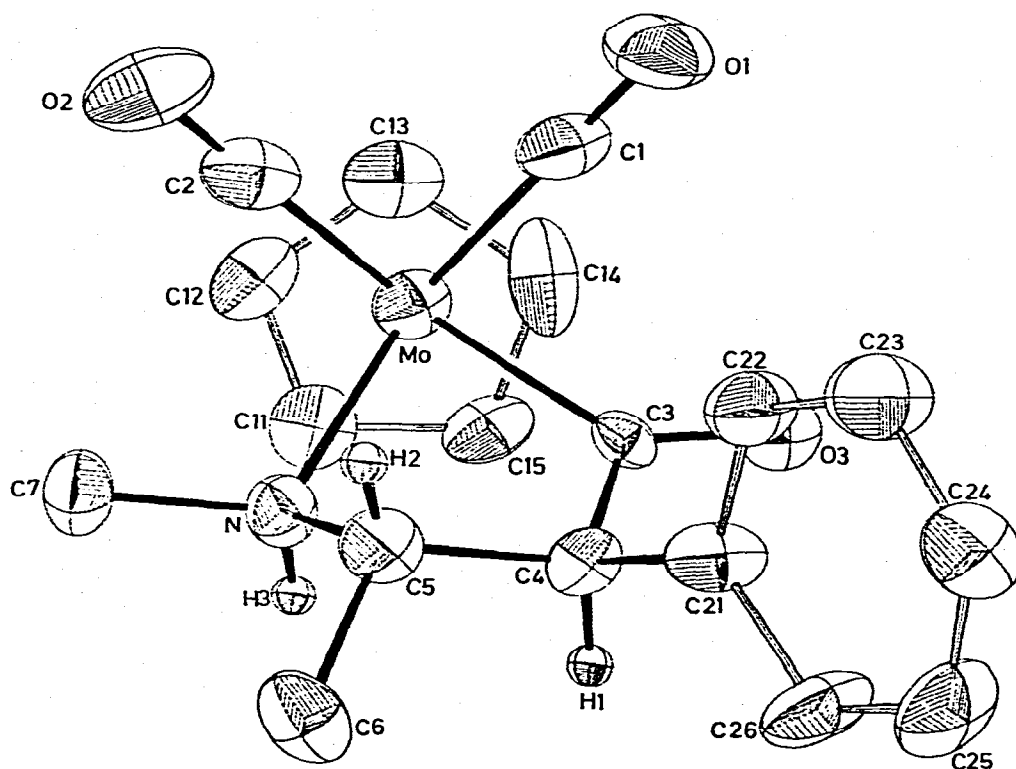


Fig. 1. Die Struktur von III.

nähernd parallel ( $3.4^\circ$ ) zu der von den Ligandenatomen an der Basis der Pyramide aufgespannten Ebene. Die C—C-Abstände im Ring schwanken zwischen 139(2) und 148(2) pm. Die Abweichungen von ihrem gemeinsamen Mittelwert von 141 pm sind kaum signifikant. Deutliche Unterschiede zeigen sich jedoch in den {M—C—}-Bindungslängen: Die Bindungen Mo—C13 und Mo—C14 sind (230(1) und 231(1) pm) deutlich kürzer als die Bindungen Mo—C12 (235(1) pm) und Mo—C15 (236(1) pm); am längsten ist die Bindung Mo—C11 mit 242(1) pm. Es ist denkbar, dass für die unterschiedlichen Mo—C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Bindungslängen sterische Wechselwirkungen massgebend sind, da das Kohlenstoffatom C11 mit dem Stickstoffatom des Chelat-Liganden auf Deckung steht. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits für eine Reihe anderer  $\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoL}_4$ -Komplexe gemacht [4–8], wobei sterische und elektronische Effekte als Ursache für die unterschiedlichen Mo—C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Bindungslängen diskutiert wurden.

#### Der Chelat-Ligand

Durch chemische Untersuchungen ist klargelegt, dass bei der Synthese von III die Konfiguration am Kohlenstoffatom C5 erhalten bleibt [2]. Daraus folgt zwingend die in Fig. 1 dargestellte Konfiguration des Komplexes. Der Chelat-Ring nimmt eine unsymmetrische  $\delta$ -Konformation ein. Die Abweichungen der

Ringatome C4 und C5 von der Ebene C3,Mo,N betragen 35 bzw. 94 pm.

Der Mo—N-Abstand liegt in dem für andere Mo—N-Bindungen beobachteten Bereich (222—232 pm) [9]. Der Abstand des Acylkohlenstoffatoms C3 vom Metall (Mo—C3 217(1) pm) ist erwartungsgemäss gegenüber einer Mo—C-

TABELLE 1  
STRUKTUR- UND KRISTALLDATEN VON III<sup>a</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	Atome	Abstand (pm)
Mo	-0.1852(1)	0.6597(1)	-0.1797(1)	Mo—C1	200(1)
C1	-0.265(1)	0.659(1)	-0.280(1)	Mo—C2	202(1)
C2	-0.233(1)	0.771(1)	-0.182(1)	C1—O1	112(2)
C3	-0.120(1)	0.617(1)	-0.296(1)	C2—O2	112(2)
C4	-0.051(1)	0.664(1)	-0.331(1)	Mo—C3	217(1)
C5	-0.046(1)	0.747(1)	-0.284(1)	Mo—N	225(1)
N	-0.067(1)	0.727(1)	-0.183(1)	C3—C4	149(2)
O1	-0.308(1)	0.659(1)	-0.337(1)	C4—C5	155(2)
O2	-0.260(1)	0.833(1)	-0.180(1)	C5—N	158(1)
O3	-0.1337(5)	0.5521(5)	-0.3330(5)	C3—O3	123(1)
C6	0.040(1)	0.785(1)	-0.289(1)	C4—C21	148(1)
C7	-0.065(1)	0.803(1)	-0.128(1)	C5—C6	158(2)
C11	-0.134(1)	0.599(1)	-0.044(1)	N—C7	152(2)
C12	-0.207(1)	0.636(1)	-0.027(1)	Mo—C11	242(1)
C13	-0.267(1)	0.597(1)	-0.077(1)	Mo—C12	235(1)
C14	-0.225(1)	0.535(1)	-0.129(1)	Mo—C13	230(1)
C15	-0.142(1)	0.541(1)	-0.109(1)	Mo—C14	231(1)
C21	-0.052(1)	0.672(1)	-0.429(1)	Mo—C15	236(1)
C22	-0.119(1)	0.702(1)	-0.474(1)	C11—C12	139(2)
C23	-0.117(1)	0.718(1)	-0.570(1)	C12—C13	140(2)
C24	-0.050(1)	0.696(1)	-0.614(1)	C13—C14	148(2)
C25	0.016(1)	0.661(1)	-0.576(1)	C14—C15	142(2)
C26	0.017(1)	0.647(1)	-0.478(1)	C15—C11	138(2)

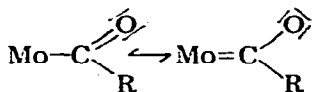
Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Mo	4.72(5)	5.07(6)	3.14(3)	0.47(4)	0.44(4)	0.53(4)
C1	5.1(7)	5.6(8)	4.9(6)	0.7(6)	0.9(5)	0.1(6)
C2	5.7(8)	7.4(9)	4.9(6)	-1.3(6)	1.0(7)	0.6(7)
C3	3.6(6)	3.8(6)	2.4(4)	0.2(5)	-0.7(4)	-0.5(4)
C4	4.8(6)	4.2(6)	2.2(4)	-0.2(5)	1.1(4)	0.9(5)
C5	4.3(7)	6.2(7)	3.5(5)	-0.1(6)	0.4(5)	0.0(5)
N	4.0(5)	5.4(5)	3.2(4)	-0.6(4)	0.9(4)	-0.9(4)
O1	5.4(5)	10.8(7)	6.8(5)	1.8(5)	-2.6(4)	0.0(5)
O2	8.1(6)	6.0(5)	10.3(6)	3.3(5)	1.8(6)	2.2(5)
O3	6.0(5)	5.2(4)	3.8(4)	-0.3(4)	0.9(4)	0.7(4)
C6	6.9(9)	6.8(9)	4.8(6)	-3.0(7)	0.9(6)	-0.1(6)
C7	7.0(8)	6.0(8)	4.2(6)	-1.2(7)	0.8(6)	-1.2(6)
C11	7.2(8)	5.1(7)	3.7(5)	-0.8(6)	0.9(5)	2.4(5)
C12	7.6(9)	5.7(8)	2.8(5)	1.4(6)	1.3(5)	1.3(5)
C13	6.3(8)	8.9(9)	3.7(5)	-0.1(7)	1.7(6)	2.5(7)
C14	15.8(16)	4.8(8)	2.7(5)	-3.3(9)	-0.9(7)	0.9(6)
C15	6.0(8)	5.0(7)	5.2(6)	1.5(6)	-0.2(6)	1.6(6)
C21	4.3(6)	6.6(8)	3.2(5)	1.0(6)	0.4(5)	2.1(6)
C22	5.2(7)	9.2(10)	3.8(6)	0.8(7)	-0.5(5)	-0.2(6)
C23	6.2(8)	11.4(11)	4.3(6)	0.3(8)	-1.1(7)	-0.3(8)
C24	6.8(8)	7.7(9)	3.3(5)	-1.7(7)	1.0(6)	0.6(6)
C25	6.7(8)	11.3(11)	4.2(6)	1.4(9)	2.2(6)	-0.4(8)
C26	6.9(9)	11.7(12)	4.1(7)	3.4(9)	2.4(6)	0.9(7)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atome	Winkel (°)	Kristalldaten
C1—Mo—C2	74.6(5)	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> MoNo <sub>3</sub> , Tetragonal, Raumgruppe P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2, a = b = 1662.5(10), c = 1495(1) pm, Z = 8, D <sub>ber</sub> = 1.26; D <sub>gem</sub> = 1.3 g cm <sup>-3</sup> , 1292 Messdaten, R <sub>1</sub> = 0.056, R <sub>2</sub> = 0.055.
C1—Mo—C3	74.2(5)	
C2—Mo—N	83.4(4)	
C3—Mo—N	73.3(4)	
C1—Mo—N	124.2(4)	
C2—Mo—C3	119.2(5)	
Mo—C1—O1	178(1)	
Mo—C2—O2	178(1)	
Mo—C3—O3	123.9(7)	
Mo—C3—C4	119.5(7)	
Mo—N—C5	108.7(6)	
Mo—N—C7	115.5(7)	
C5—N—C7	109.7(8)	
C4—C5—N	103.4(8)	
C4—C5—C6	112.1(9)	
N—C5—C6	109.6(9)	
C3—C4—C5	110.3(9)	
C3—C4—C21	112.8(9)	
C5—C4—C21	111.3(9)	

<sup>a</sup> Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der Temperaturfaktor *T* ist gegeben durch:  $T = \exp[-1/4(h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2 + 2hka*ab + \dots)]$ ; *B* in 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>.

Einfachbindung deutlich verkürzt [Mo—C<sub>Et</sub> 240 pm in η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>MoEt [10], Mo—C<sub>Me</sub> 238 pm in C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(CO)<sub>3</sub>MoEt [11], Mo—C<sub>CH<sub>2</sub>COOH</sub> 236 pm in η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>-MoCH<sub>2</sub>COOH]. Die beobachtete Verkürzung von etwa 20 pm lässt sich im Sinne einer Mesomerie nach:



am einfachsten deuten. Dafür spricht auch der C—O-Abstand C3—O3, der mit 123(1) pm den C—O-Abständen in Carbonsäuren und deren Estern entspricht [13], sowie die langwellige ν(CO)-Absorption, die mit 1584 cm<sup>-1</sup> [14] mehr als 100 cm<sup>-1</sup> gegenüber der CO-Absorption in aliphatischen Ketonen langwellig verschoben ist.

Mo—C<sub>CO</sub>- und C—O<sub>CO</sub>-Bindungslängen der linearen Mo—C—O-Gruppierungen (201 bzw. 112 pm) entsprechen den üblichen Werten [3–8]. Die einzelnen Moleküle werden im Kristall durch Wasserstoffbrücken zwischen N und O3 miteinander verbunden (N...H...O 291 pm).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

**Literatur**

- 1 W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 87; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **12** (1973) 77.
- 2 W. Beck, W. Danzer, A.T. Liu, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **15** (1976) 495.
- 3 S.J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner und W.A. Hermann, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 379; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **14** (1975) 353.
- 4 M.R. Churchill und J.P. Jennessey, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1213.
- 5 P.H. Bird und M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 349.
- 6 R.H. Fenn und J.H. Cross, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3312.
- 7 A.T. McPhail, G.R. Knox, C.G. Robertson und G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 205.
- 8 G.A. Jones und L.J. Guggenberger, *Acta Cryst. B*, **31** (1975) 900.
- 9 C.K. Prout, G.B. Allison, L.T.J. Delbaere und E. Gore, *Acta Cryst. B*, **28** (1972) 3034 und dort zitierte Literatur.
- 10 M.J. Bennett und R. Mason, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 273.
- 11 P.H. Bird und M.R. Churchill, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 349.
- 12 J.K.P. Aryaratne, A.M. Bjerum, M.L.H. Green, M. Ishaq, C.K. Prout und M.G. Swanick, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1309.
- 13 Chemical Society Special Publication Nr. 18, London, 1965.
- 14 Persönliche Mitteilung W. Danzer.
- 15 J.C. Speakman in *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Vol. 2, S. 45, The Chemical Society, London, 1974.