

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

ABSOLUTE KONFIGURATION EINES η -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 η -C₅H₅(CO)₂MoC(O)CHPhCHCH₃NHCH₃ 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 CHCH₃ 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).

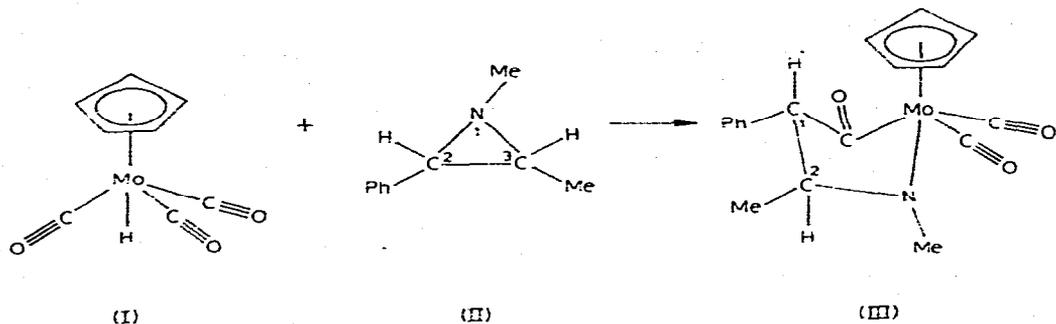
Zusammenfassung

Die Kristall- und Molekülstruktur von η -C₅H₅(CO)₂MoC(O)CHPhCHCH₃NHCH₃ 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 CHCH₃-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).

η -Cyclopentadienyltricarbonylmolybdänhydrid, C₅H₅(CO)₃MoH (I) reagiert mit substituierten Aziridinen zu β -Aminoacyl-Chelat-Komplexen [1,2]. Die einheitliche Morphologie der bei diesen Reaktionen erhaltenen Kristallite deutete ebenso wie ¹H-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*_{Mo}, *R*_N, 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 2*θ*-Werte 15 hoch indizierter Reflexe (2*θ* > 20°, Vierkreis-Diffraktometer SYNTEX-P2₁, Graphit-Monochromator, λ-Mo-K_α = 71.069 pm) verfeinert.

Die Messdaten wurden nach der ω-Scan-Methode gesammelt: Δω = 1°, 0.9 ≤ ω̇ ≤ 27.9° min⁻¹, Untergrundmesszeit = Peakmesszeit. Die Lösung (Schweratommethode) und die Verfeinerung (volle Matrix) der Struktur erfolgten mit dem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL zunächst in der Raumgruppe *P*4₁2,2. 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 *P*4₁2,2 enantiomorphe Raumgruppe *P*4₃2,2 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-C₅H₅MoL₄ [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*-methylpropionyl-Ligand über den Amin-Stickstoff und das Acylkohlenstoffatom als Chelatligand gebunden. Der Bau des Moleküls III gleicht damit dem der unsubstituierten Stammverbindung η-C₅H₅(CO)₂MoC(O)CH₂CH₂NH₂, deren Struktur von Jones und Guggenberger bestimmt wurde [8].

Der Cyclopentadienylring ist innerhalb der Fehlergrenzen eben und liegt an-

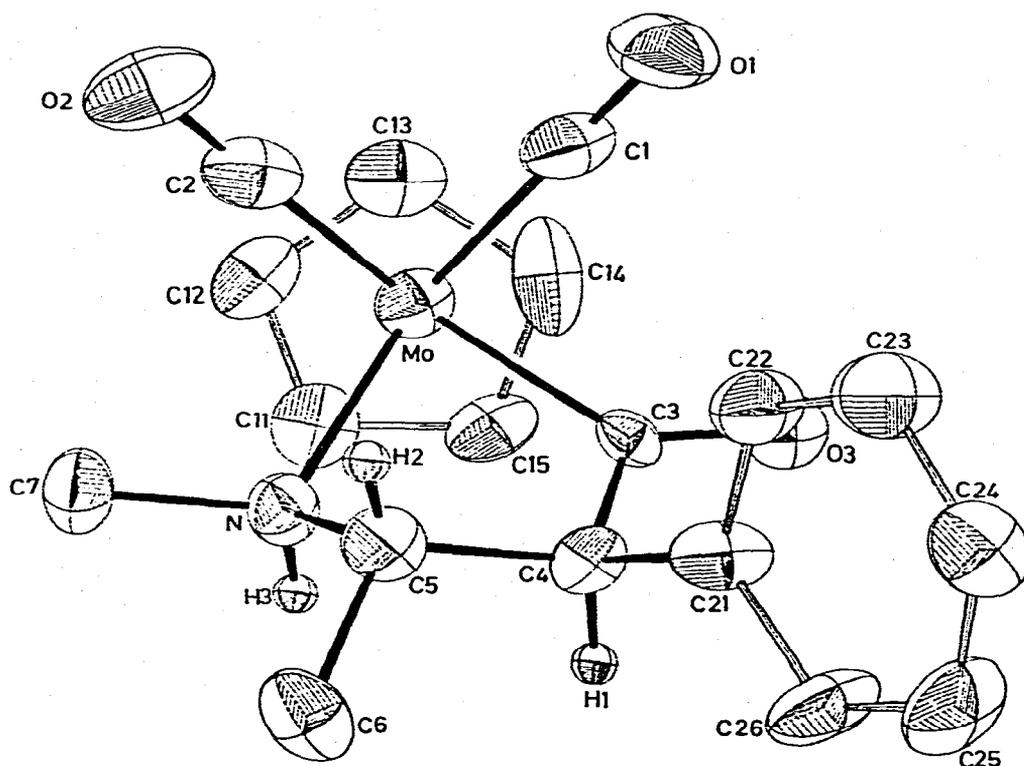


Fig. 1. Die Struktur von III.

nähernd parallel (3.4°) 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—C₅H₅-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—C₅H₅-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 δ -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^a

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)

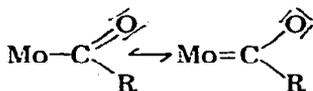
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Mo	4.72(5)	5.07(6)	3.14(3)	0.47(4)	0.44(4)	0.53(4)
C1	5.1(7)	5.6(8)	4.9(6)	0.7(6)	0.9(5)	0.1(6)
C2	5.7(8)	7.4(9)	4.9(6)	-1.3(6)	1.0(7)	0.6(7)
C3	3.6(6)	3.8(6)	2.4(4)	0.2(5)	-0.7(4)	-0.5(4)
C4	4.8(6)	4.2(6)	2.2(4)	-0.2(5)	1.1(4)	0.9(5)
C5	4.3(7)	6.2(7)	3.5(5)	-0.1(6)	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 ₁₈ H ₁₉ MoNo ₃ , Tetragonal, Raumgruppe P4 ₃ 2 ₁ 2, a = b = 1662.5(10), c = 1495(1) pm, Z = 8, D _{ber} = 1.26; D _{gem} = 1.3 g cm ⁻³ , 1292 Messdaten, R ₁ = 0.056, R ₂ = 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)	

^a Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Der Temperaturfaktor *T* ist gegeben durch: $T = \exp[-1/4(h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2 + 2hka * b * B_{12} + \dots)]$; *B* in 10⁴ pm².

Einfachbindung deutlich verkürzt [Mo—C_{Et} 240 pm in η-C₅H₅(CO)₃MoEt [10], Mo—C_{Me} 238 pm in C₁₀H₈(CO)₃MoEt [11], Mo—C_{CH₂COOH} 236 pm in η-C₅H₅(CO)₃-MoCH₂COOH]. 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⁻¹ [14] mehr als 100 cm⁻¹ gegenüber der CO-Absorption in aliphatischen Ketonen langwellig verschoben ist.

Mo—C_{CO}- und C—O_{CO}-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.