

STEREOCHEMIE VON METALLOCELENEN

XXXXV *. KONFORMATIONSANALYSE VON TRICARBONYLCHROMKOMPLEXEN DER DIPHENSÄURE UND IHRER DERIVATE MIT HILFE DER LIS-METHODE *

KARL SCHLÖGL * und RICHARD SCHÖLM

*Institut für Organische Chemie der Universität Wien A-1090 Wien, Währingerstr. 38
(Österreich)*

(Eingegangen den 2. Januar 1980)

Summary

The preferred conformations of mono- and bis-(tricarbonylchromium) complexes of dimethyl-1,1'-biphenyl-2,2'-dicarboxylate were established by the lanthanide induced shift (LIS) technique employing the corresponding complexes of methyl-2'-methyl-1,1'-biphenyl-2-carboxylate as model compounds.

In all complexes the torsional angle between the two rings is about 90° with the substituents Cr(CO)₃, COOCH₃ and CH₃ occupying one of the different octants.

Zusammenfassung

Die bevorzugten Konformationen der Mono- und Bis-tricarbonylchromkomplexe **1** und **2** von Diphensäuredimethylester wurden mit Hilfe der Methode der "Lanthanid induzierten Verschiebung" (LIS) unter Verwendung von 2'-Methyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäuremethylester-mono- und bis-tricarbonylchrom (**5** und **6**) als Modellsbstanzten ermittelt.

In allen Fällen beträgt der Torsionswinkel zwischen den beiden Benzolringen etwa 90°, wobei die Substituenten Cr(CO)₃, COOCH₃ und CH₃ jeweils einen der verschiedenen Oktanten besetzen.

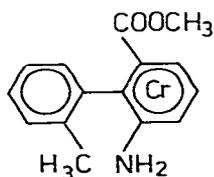
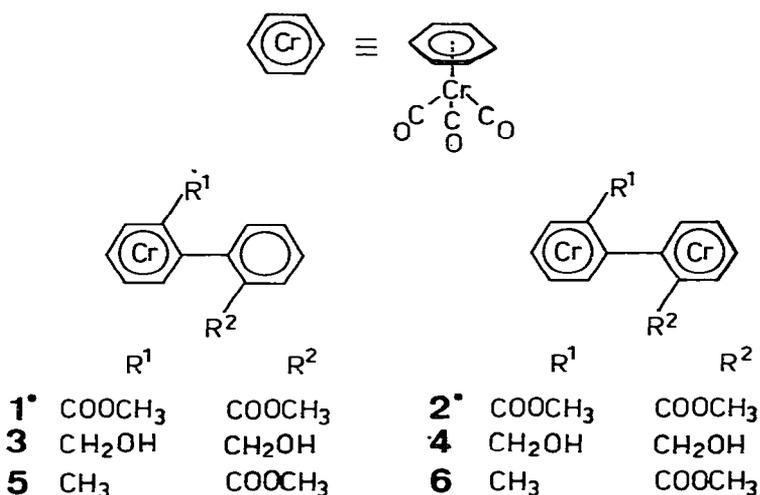
* Zugleich IV. Mitteilung über Biphenyl-tricarbonylchromkomplexe, XXXXIV. bzw. III. Mitt. siehe Ref. 1.

Einleitung

Vor kurzem haben wir über die Darstellung und Konfigurationsermittlung von Mono- und Bis-tricarbonylchromkomplexen der Diphensäure und ihrer Derivate berichtet [1]. Diese Untersuchungen sollten, nach Racematspaltung chiraler Derivate, den Zugang zu optisch labilen Biphenylen eröffnen.

Aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Befunden konnte den Bis-tricarbonylchromkomplexen, wie etwa dem Diol **4** und damit dem Bisester **2**, mit hoher Wahrscheinlichkeit von den zwei möglichen diastereomeren Formen die in Fig. 1 gezeigte "Racemat"-Konfiguration zugeordnet werden, von der ihrerseits zwei Konformere (Torsionsisomere) denkbar sind, wovon allerdings eine Form (E') energetisch stark begünstigt sein sollte. (Fig. 1) [1].

Zur Konformationsanalyse wurde nun die Methode der "Lanthanidinduzierten Verschiebung" (LIS) herangezogen, die bereits zur Lösung ähnlicher Probleme erfolgreich verwendet worden war [2].



7

* Die Formeln sind ohne Berücksichtigung von Konfiguration und Konformation wiedergegeben (vgl. hierzu Fig. 1, 3 und 4).

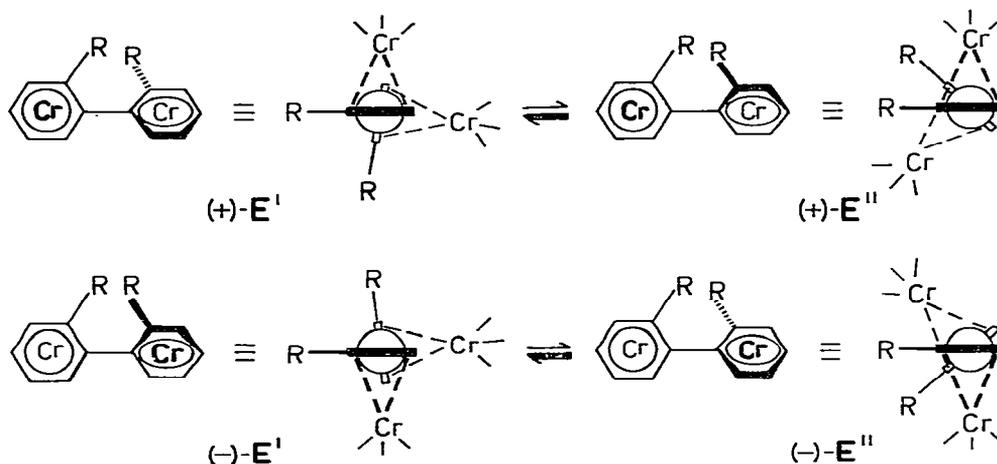


Fig. 1. Konfiguration und bevorzugte Konformation von *o,o'*-disubstituierten Biphenyl-bis-tricarbonylchrom-Komplexen. Die Vorzeichen (+) und (-) der Torsionsisomeren *E'* und *E''* symbolisieren nur die Enantiomerenbeziehung, sind aber nicht als Zuordnung einer absoluten Konfiguration gedacht.

Methodik, Ergebnisse

Die Synthesen der in dieser Arbeit erwähnten Biphenylkomplexe sowie ihre ¹H-NMR-Spektren sind in [1] beschrieben. Für Details der LIS-Methode vgl. [2,3].

Im Gegensatz zur früher beschriebenen Konformationsanalyse des 3-Amino-2-*o*-tolyl-benchrotren-carbonsäuremethylesters (7) [2] wo überwiegende Komplexierung von Eu^{III} an der Estercarbonylgruppe erfolgt, sind in den Mono- und Bis-tricarbonylchromkomplexen 1 und 2 des Diphensäuredimethylesters die beiden Estergruppen einander sterisch und elektronisch sehr ähnlich (1) bzw. identisch (2), sodass eine Simulierung der LIS-Daten, wie sie für 7 mit Hilfe des Computerprogramms PDIGM [4] durchgeführt wurde, hier nicht möglich ist.

Fig. 2 zeigt, dass sich die paramagnetische Verschiebung eines betrachteten Protons (z.B. H³ am Benchrotrenring) aus zwei Beiträgen zusammensetzt: Der Einfluss des Feldes von Eu^{III}, das am Estermethyl des "Benchrotrenteils" komplexiert, bewirkt eine paramagnetische Verschiebung der "Benchrotrenprotonen", welche mit zunehmender Entfernung vom Koordinationszentrum, also von H³ zu H⁵ abnimmt. LIS für H⁴ entspricht ungefähr dem Wert von H⁶, wie ein LIS-Experiment an 2-Methyl-benchrotren-carbonsäuremethylester gezeigt hatte [2]. Den zweiten Beitrag zur LIS von H³ liefert das an der Estergruppe des "Nachbarringes" komplexierende Eu^{III}. Analoge Überlegungen gelten für H^{3'}-H^{6'}. Komplexierung an CrCO kann nach den bisherigen Ergebnissen ausgeschlossen werden [2].

Zur getrennten Behandlung beider Beiträge wurden die Mono- bzw. Bis-tricarbonylchromkomplexe (5 bzw. 6) von 2'-Methyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäuremethylester [1] herangezogen, wodurch eine Abschätzung der Konformation von 1 und 2 möglich wurde. Für den Mono-tricarbonylchromkomplex 1 wurde die Abschätzung der Konformation folgendermassen durchgeführt:

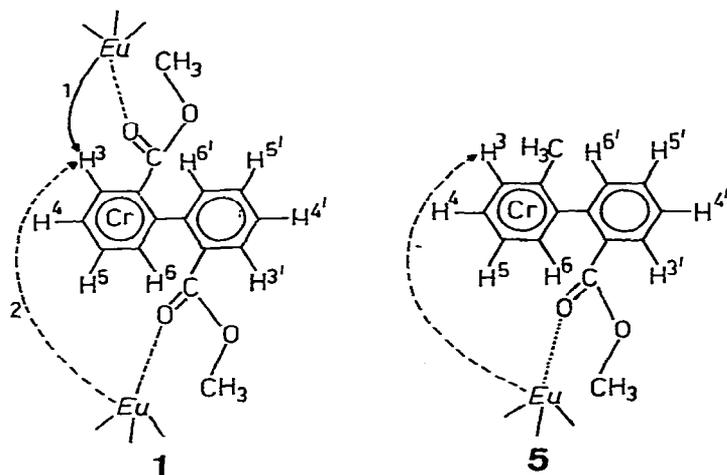


Fig. 2. Einfluss von Eu^{III} auf die Ringprotonen in den Biphénylkomplexen 1 und 5.

1. Vollständige Konformationsanalyse von 5, wobei bei konstanter Eu^{III} -Position die LIS-Werte aller Protonen für mehrere Torsionswinkel berechnet wurden.

2. Berechnung der LIS-Werte von 1 nach folgenden Formeln:

$$\text{LIS}_{\text{H}^x} = \frac{\text{LIS}_{\text{H}^n}^{\text{ref}}}{f} + [\text{LIS}_{\text{H}^m}^{\text{ref}}(\alpha)]_{\text{ber}}$$

$$(x = 3, 4, 5, 6; n = 3, 4, 5, 6; m = 3', 4', 5', 6'; \text{vgl. Fig. 2})$$

$$\text{LIS}_{\text{H}^x} = \text{LIS}_{\text{H}^n}^{\text{ref}} + \frac{[\text{LIS}_{\text{H}^m}^{\text{ref}}(\alpha)]_{\text{ber}}}{f}$$

$$(x = 3', 4', 5', 6'; n = 3, 4, 5, 6; m = 3', 4', 5', 6')$$

Der zweite Term beschreibt jeweils die mit Hilfe des Programms PDIGM berechneten LIS-Werte der Modellverbindung 5 als Funktion des Torsionswinkel α . 0° entspricht der "anti"-Stellung von CH_3 und COCH_3 ; 180° der "syn"-Anordnung beider Substituenten.

Der erste Term der Gleichung berücksichtigt die paramagnetische Verschiebung durch Assoziation von Eu^{III} an COCH_3 desselben Ringes und ist somit vom Torsionswinkel unabhängig. Der Einfluss von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ bei Komplexbildung von Eu^{III} an der Estermethylgruppe des Bencrotrenringes muss jeweils durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Dieser wurde bereits früher [2] durch Vergleich der LIS-Werte von *o*-Tolylsäuremethylester und dem entsprechenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex bestimmt und beträgt etwa 1.2.

3. Vergleich von gemessenen und berechneten LIS-Werten mit Hilfe der berechneten *R*-Faktoren.

Die Konformation des Bis-tricarbonylchromkomplexes 2 wurde analog bestimmt: Zur Berechnung der LIS-Werte werden beide Terme der Gleichungen nicht korrigiert, der berechnete Endwert muss allerdings durch einen Faktor

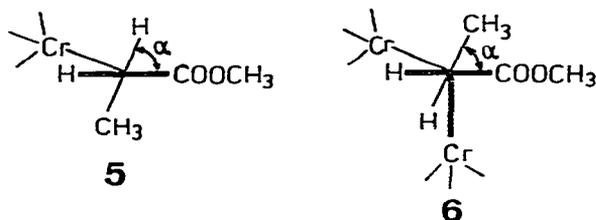


Fig. 3. Energetisch günstige Konformere von 2'-Methyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäuremethylester mono- und bis-tricarbonylchrom (5 und 6).

$f = 2.6$ dividiert werden. (Schwächere Komplexierung mit Eu^{III} aufgrund sterischer und elektronischer Effekte folgt aus dem Vergleich der LIS-Werte von 5 und 6.

Die mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ erhaltenen Werte wurden auf $L : S = 2 : 1$ extrapoliert; zur Problematik einer Estergruppe als Koordinationszentrum vgl. [2]. Für die Modellverbindungen 5 und 6 konnte bei einem Abstand $\text{Eu}^{\text{III}}-\text{O}=\text{C}$ von 3.9 \AA die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen LIS-Werten gefunden werden. Fig. 3 zeigt für beide Verbindungen die energetisch günstigsten Konformeren. Die Berechnung der LIS-Werte für verschiedene Torsionswinkel ($\alpha = 0, 20, 40, 60, 80, 90, 120, 140$ und 160°) ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da man nicht für jeden Winkel α die genaue Eu^{III} -Position kennt. (Die vom Programm berechneten Polarkoordinaten gelten zunächst nur für die Konformation mit minimalem R -Faktor. Versuche zur Berechnung der Eu^{III} -Position mit Hilfe einer Rechnung vom Force-Field-Typ sind im Gange) *. Wird jedoch bei der Torsion keine raumbeanspruchende Gruppe zu nahe an die Reagenzliganden, bzw. an die Koordinationsstelle des Substrats herangeführt, so ist keine grössere Änderung der Eu^{III} -Position während der simulierten Verdrillung zu erwarten.

Eine derartige Beeinflussung ist gerade für die energetisch günstigsten Konformationen von 5 (Fig. 3) wegen fehlender $\text{CH}_3-\text{COOCH}_3$ -Wechselwirkung nicht anzunehmen.

Somit liegen die günstigsten Torsionswinkel für eine Berechnung der LIS-Werte zwischen 20 und 100° . Der minimale R -Faktor von 5.68% für den Monotricarbonylchromkomplex 5 wurde bei einem Torsionswinkel von 90° gefunden. Auch der Bis-Komplex 6 liegt stark verdrillt vor ($R = 7.25$ bei $\alpha 90^\circ$).

Fig. 4 zeigt die R -Faktoren in Abhängigkeit vom Torsionswinkel, sowie die berechneten, wahrscheinlichsten Konformationen von 5 und 6.

Die experimentell bestimmten LIS-Werte von 1 wurden auf $L : S = 2 : 1$ extrapoliert und mit den berechneten Werten verglichen. Tabelle 1 enthält die für verschiedene Winkel berechneten LIS-Werte, sowie die R -Faktoren.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich auch in Analogie zu früheren Ergebnissen [5] eine starke Verdrillung des Biphenylchromophors ($\alpha 80-90^\circ$) abschätzen, Aus dem Verhältnis der LIS-Werte der Protonen $\text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5$ und H^6 des Bis-

* O. Hofer, persönliche Mitteilung.

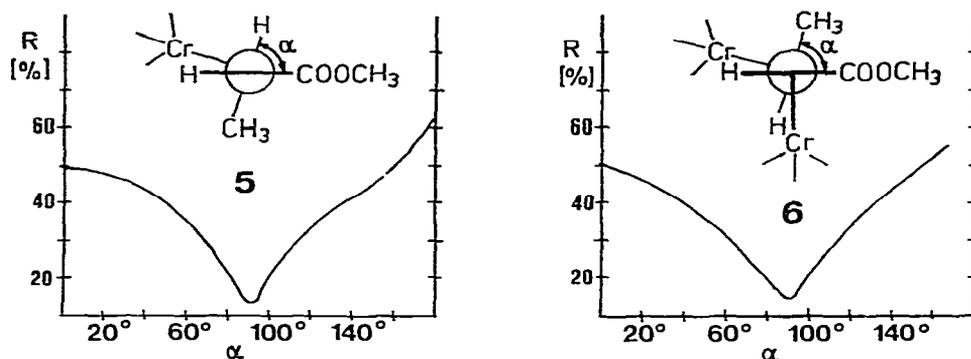


Fig. 4. *R*-Faktoren (*R*) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel α der Biphenyl-mono- und bis-tricarbonylchrom-Komplexe 5 und 6 (vgl. auch Fig. 3).

tricarbonylchromkomplexes 2, welches mit dem der Atome H^3-H^6 von 6 vergleichbar ist, lässt sich qualitativ eine ähnliche Verdrillung beider Moleküle ableiten. Die Abschätzung nach den angegebenen Formeln ergibt ein *R*-Faktor-Minimum von 11% bei $\alpha 90^\circ$. Für die Berechnung der LIS-Werte von 2 wurde eine etwas geänderte Eu^{III} -Position angenommen ($\rho 60^\circ$ und $\psi 305^\circ$, gegenüber $\rho 40^\circ$ und $\psi 320^\circ$ für 1; für die Bedeutung von ρ und ψ vgl. [2]).

Letztere Koordinaten wurden als günstigste Eu -Position für 6 berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Konformationen der aus den Estern 1, 2, 5 und 6 leicht zugänglichen Carbonsäuren bzw. der daraus durch milde Reduktion mit Diboran erhältlichen Hydroxymethyl-biphenyltricarbonylchromkomplexe (wie etwa 3 und 4, vgl. [1]) sind wahrscheinlich gegenüber jenen der Ester durch intramolekulare H-Brücken verändert.

Solche (intramolekulare) H-Brücken zwischen CH_2OH und $O=C-Cr$ wurden für die Diole 3 und 4 und verwandte Komplexe eindeutig spektroskopisch

TABELLE 1

1H -LIS-DATEN DES BIPHENYLKOMPLEXES 1 [Hz]

Torsionswinkel ($^\circ$)	H^3	H^4	H^5	H^6	$H^{3'}$	$H^{4'}$	$H^{5'}$	$H^{6'}$	<i>R</i> (%)
0	371	130	—	—	103	122	70	336	45
20	373	131	—	—	334	123	119	330	27
40	380	135	—	—	342	127	124	313	24
60	348	138	—	—	347	131	129	273	21
80	387	141	—	—	350	134	127	231	19
90	394	142	—	—	357	135	127	211	18
120	397	140	—	—	362	133	104	117	24
140	401	137	—	—	366	129	88	116	25
160	388	123	—	—	350	113	71	81	29
LIS (exp.)	520	112	112	200	352	148	148	224	

TABELLE 2

¹H-LIS-DATEN DES BIPHENYLKOMPLEXES 2 [Hz]

Torsionswinkel (°)	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	R (%)
0	144	35	38	131	43
20	144	36	42	130	42
40	145	38	46	119	32
60	149	41	46	119	32
80	149	41	45	91	15
90	149	40	44	85	11
120	149	38	34	54	15
140	162	37	26	48	19
160	151	31	22	37	27
LIS (exp.)	160	40	40	72	

nachgewiesen [1]. Sie führen dann zwangsläufig zu einer Verringerung des Torsionswinkels α , womit die beiden Benzolringe nicht mehr orthogonal zueinander liegen.

Dank

Herrn Doz. Dr. O. Hofer, Wien, danken wir bestens für wertvolle Diskussionen und Hinweise.

Literatur

- 1 K. Schlögl und R. Schölm, *Monatsch. Chem.*, **111** (1980) 259
- 2 O. Hofer, K. Schlögl und R. Schölm, *Monatsch. Chem.*, **110** (1979) 437.
- 3 O. Hofer, in: *Topics in Stereochemistry*, Vol. 9, p. 111. Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 4 M.R. Wilcott III, R.E. Lenkinski und R.E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1742.
- 5 Siehe z.B.: E.L. Eliel, *Elements of Stereochemistry*, p. 36. Wiley-Interscience, New York, 1969.