

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LXVII *. KONFORMATIONSANALYSE DER DIASTEREOMEREN- GLEICHGEWICHTE VON QUADRATISCH-PYRAMIDALEN $C_5H_5(CO)_2Mo$ -AMIDINATO-KOMPLEXEN

HENRI BRUNNER *, JÜRGEN LUKASSEK und GIUSEPPE AGRIFOGLIO

*Institut für Chemie der Universität Regensburg Universitätstrasse 31, D84 Regensburg
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Februar 1980)

Summary

$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ and amidines react with formation of $C_5H_5(CO)_2Mo$ -amidinato chelate complexes, in which the Mo atom is an asymmetric center. With optically active amidines pairs of diastereoisomers and with racemic chiral amidines diastereoisomeric pairs of enantiomers are obtained, which can be separated. The diastereoisomers differ in their 1H NMR spectra. The compounds epimerize by change of configuration at the Mo atom in acetone or aromatic solvents at $70^\circ C$ with half lives of 15–20 minutes. The diastereoisomer ratios at equilibrium, a measure of the optical induction from the stable chirality in the ligand on the labile metal configuration, can be calculated with the stereochemical model of Ruch/Ugi using constant λ -parameters.

The conformations of optically active substituents with respect to the Mo-amidinato chelate ring can be determined unambiguously. Hence it may be possible to specifically influence coordination positions adjacent to chelate rings in metal complexes in a manner relevant to asymmetric catalysis.

Zusammenfassung

$C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ und Amidine reagieren unter Bildung von $C_5H_5(CO)_2Mo$ -amidinato-Chelatkomplexen, in denen das Mo-Atom ein Asymmetriezentrum darstellt. Mit optisch aktiven Amidinen erhält man Diastereomerenpaare und mit racemischen chiralen Amidinen diastereomere Enantiomerenpaare, die sich trennen lassen. Die Diastereomeren unterscheiden sich in ihren 1H -NMR-Spektren. Die Verbindungen epimerisieren durch Konfigurationsänderung am Mo-Atom in Aceton oder aromatischen Lösungsmitteln bei $70^\circ C$ mit Halbwertszeiten von

* LXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

15–20 Minuten. Die Diastereomerenverhältnisse im Gleichgewicht, ein Mass für die optische Induktion der stabilen Chiralität im Liganden auf die labile Metallkonfiguration, lassen sich mit dem stereochemischen Modell von Ruch/Ugi mithilfe konstanter λ -Parameter berechnen.

Die Konformationen optisch aktiver Substituenten bezüglich des Mo-amidinat-Chelattrings können eindeutig bestimmt werden. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, bei der asymmetrischen Katalyse mit Metall-Komplexen Chelatringen benachbarte Koordinationsstellen gezielt zu beeinflussen.

Einleitung

In den quadratisch-pyramidalen Thioamidato-Komplexen $C_5H_5Mo(CO)_2SC(R)NR'$ sind die Mo-Atome Asymmetriezentren, die in (*R*)- oder (*S*)-Konfiguration auftreten können [2–4]. Verwendet man zur Darstellung der Thioamidato-Liganden $SC(R)NR'$ chirale Amine H_2NR' in optisch reiner (*S*)-Form, so entstehen zwei Diastereomere (*RS*) und (*SS*), die sich nur in der Metallkonfiguration unterscheiden [5]. Bei gegenüber Raumtemperatur leicht erhöhten Temperaturen wandeln sich die Diastereomeren ineinander um [2,3]. Dabei kontrolliert die stabile Chiralität im Liganden das Ausmass der Bildung der beiden Metallkonfigurationen im Gleichgewicht. Ein Mass für die optische Induktion vom Liganden auf das Metallzentrum stellt das Diastereomerenverhältnis (*RS*):(*SS*) dar [5,6]. Das Diastereomerenverhältnis lässt sich durch ¹H-NMR-Integration ermitteln, da sich die Diastereomeren (*RS*) and (*SS*) in ihren ¹H-NMR-Spektren unterscheiden.

Bei der Untersuchung der Lage der Diastereomergleichgewichte (*RS*) \rightleftharpoons (*SS*) in Abhängigkeit von den Substituenten im Thioamidato-Liganden zeigte sich, dass die optische Induktion $[(SS) - (RS)]/[(SS) + (RS)]$ je nach Substituent R und R' von 0–98% schwanken kann [5,6] und dass sich die Verhältnisse (*RS*) : (*SS*) mit innerhalb des Systems konstanten λ -Parametern durch das stereochemische Strukturmodell von Ruch/Ugi [7–9] berechnen lassen. Ähnliche Ergebnisse lieferten die Untersuchungen über die Diastereomerenverhältnisse im Gleichgewicht von quadratisch-pyramidalen $C_5H_5Mo(CO)_2$ -Komplexen mit unsymmetrischen Pyridincarbaldimin-2-Chelatliganden, die sich von chiralen Aminen ableiten [10].

Chelatliganden spielen in der asymmetrischen Katalyse eine entscheidende Rolle. Damit stellen sich folgende Fragen: Führen Liganden, die in Diastereomergleichgewichten von Komplexen hohe optische Induktionen am Metallatom ergeben, auch zu hohen optischen Induktionen bei der asymmetrischen Katalyse mit Komplexen dieser Chelatliganden, und, lässt sich die optische Induktion katalytischer Reaktionen mit Hilfe des stereochemischen Strukturmodells in ähnlicher Weise berechnen wie die Diastereomergleichgewichte der Komplexe?

Zur Überprüfung dieser Fragen wurde versucht, Thioamidatoliganden in der Rh-katalysierten homogenen Hydrierung von (*Z*)- α [*N*-Acetamino]zimtsäure einzusetzen. Chloro-olefin-rhodium-Komplexe mit Thioamidato-Liganden katalysieren die Reaktion jedoch unter milden Bedingungen nicht, wohl aber Chloro-olefin-rhodium-Komplexe mit Amidinato-Liganden. Amidine mit verschiedenen

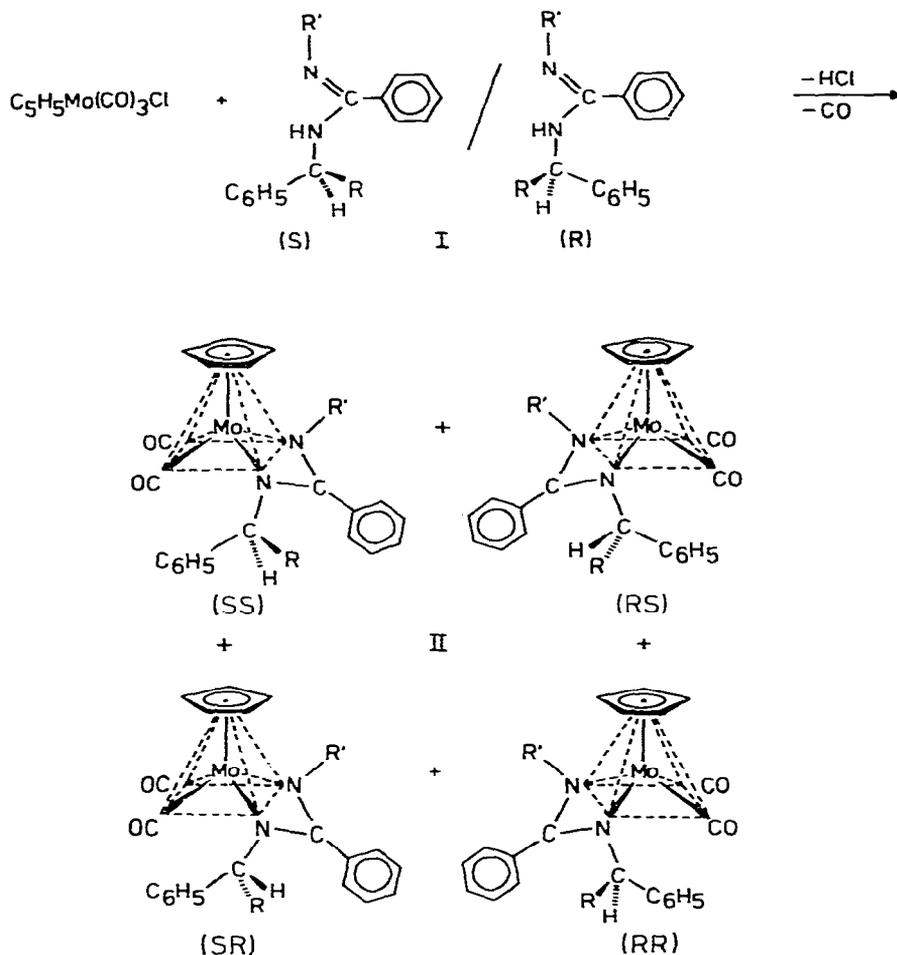
Substituenten an den beiden *N*-Atomen sind leicht zugänglich [11,12]. Diese unsymmetrisch substituierten Amidine entsprechen in ihren Symmetrieeigenschaften genau den Thioamiden. Über erste Ergebnisse der Hydrierung prochiraler Olefine mit $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_{14})_2]_2$ /Amidin-Katalysatoren wurde bereits berichtet [13]. Hier beschreiben wir die Darstellung der quadratisch-pyramidalen Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{N}(\text{R}')\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$ (IIa–IIf), ihre Gewinnung in optisch aktiver Form, die Einstellung der Diastereomeregleichgewichte sowie die Anwendung des Ruch/Ugi-Modells zur Berechnung der asymmetrischen Induktion im Gleichgewicht. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturbestimmung in Zusammenhang mit der Analyse der Diastereomerenverhältnisse und der Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der C_5H_5 -Signale ermöglichen genaue Angaben über die Vorzugskonformationen der Komplexe II, deren Kenntnis für die Chiralitätsübertragung bei der asymmetrischen Katalyse von grosser Bedeutung ist [1,14–19].

Darstellung der Komplexe und Isomerisierungssituation

Die Komplexe IIa–IIf werden durch Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ mit den Amidinen Ia–If nach Schema 1 gewonnen [20,21]. Die Synthese der Amidine Ia–If [11,12] erfolgt durch Reaktion der entsprechenden chiralen primären Amine $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$ [6,22,23] mit den Imidchloriden $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}(\text{NR}')$, die durch Umsetzung der Benzamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{NHR}')$ mit PCl_5 erhalten wurden [24–26]. Kocht man die Amidine I mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ in Benzol am Rückfluss, so entstehen an Amidin-haltigen Produkten nur die Chelatkomplexe II in nennenswerten Mengen. Dies überrascht, da bei der Umsetzung von Amidinen mit Metallkomplexen häufig verschiedenartige Reaktionsweisen und Koordinationstypen beobachtet werden. Neben der Bildung von viergliedrigen Chelatringen wie im vorliegenden Fall ist die einzählige Koordination von Amidinen, die Verbrückung zweier Metallzentren durch Amidine sowie die Bildung fünfgliedriger Chelatringe durch CO-Einschiebung belegt [27–44].

Zur Darstellung der Komplexe IIa, IIc und IIf wurden die optisch reinen (*S*)-Amidine Ia, Id und If eingesetzt, die aus (*S*)-(–)-1-Phenylethylamin gewonnen wurden. Damit entstehen bei der Reaktion nach Schema 1 jeweils nur die beiden Diastereomeren (*RS*) und (*SS*) von II, deren Trennung zu den optisch aktiven Komplexen II(*RS*) und II(*SS*) führt. Bei der Synthese der Komplexe IIa–IIf wurden die Amidine Ia–If in racemischer Form (*S*)/(*R*) verwendet. In diesen Fällen bilden sich nach Schema 1 jeweils 4 Isomere, zwei Enantiomerenpaare (*RS*)/(*SR*) und (*RR*)/(*SS*), die zueinander diastereomer sind. In Schema 1 stehen sich Enantiomere jeweils diagonal gegenüber, während Diastereomere, die sich nur in der Metallkonfiguration unterscheiden, nebeneinander und Diastereomere, die sich nur in der Konfiguration des Liganden unterscheiden, untereinander angeordnet sind.

In Schema 1 wurde zur Spezifikation der Metallkonfiguration der Komplexe II die Sequenz $\text{C}_5\text{H}_5 > \text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R}) > \text{NR}'$ zugrundegelegt [45,46]. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Sequenz nur für IIa, b, c, f gilt, nicht jedoch für IIc, e, weil in diesen Fällen der $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Gruppe gegenüber der $\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$ -Gruppe Priorität zukommt [47]. Die absolute Konfiguration von II (*RS*) = IIa(+) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.



	a	b	c	d	e	f
R'	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
R	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃

In Tab. 1 sind Angaben über die Eigenschaften, Ausbeuten und analytischen Daten der Komplexe IIa–IIf zusammengestellt. Zur Trennung der beiden Diastereomeren *RS* und *SS* der Komplexe IIa, IId und IIe, erhalten bei Einsatz der optisch aktiven Amidine Ia, Id und If, wurde in möglichst wenig Pentan/Ether 1/2 gelöst und bei $-25^{\circ}C$ fraktioniert kristallisiert. Nach zwei Kristallisationsschritten war die schwerer lösliche Fraktion, der stets das Hochfeld C_5H_5 -Signal zuzuordnen ist (Tab. 2), praktisch optisch rein. Im Falle von Komplex IIa gelang es nach mehrfacher Abtrennung der schwerer löslichen Fraktionen, aus der Mutterlauge durch längere Kristallisation auch das leichter lösliche Diastereomere mit dem Tieffeld C_5H_5 -Signal optisch rein zu isolieren.

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN, AUSBEUTEN UND EIGENSCHAFTEN DER KOMPLEXE IIa–IIIf

Komplex	Summenformel Molgewicht	Analyse (Gef. (ber.) (%))			Ausbeute (%)	Farbe	Schmp. (°C)
		C	H	N			
IIa	C ₂₉ H ₂₆ MoN ₂ O ₂ 530.5	64.92 (65.66)	4.87 (4.94)	5.35 (5.28)	25	dunkelrot	110 ^a 121 ^b
IIb	C ₃₀ H ₂₈ MoN ₂ O ₂ 544.5	65.84 (66.17)	5.44 (5.18)	5.09 (5.14)	25	ziegelrot	132 ^a
IIc	C ₃₁ H ₃₀ MoN ₂ O ₂ 558.5	66.67 (66.66)	5.52 (5.41)	4.99 (5.02)	25	orange-braun	114 ^a
II d	C ₂₈ H ₂₄ MoN ₂ O ₂ 516.4	65.18 (65.12)	4.68 (4.68)	5.42 (5.42)	20	dunkelrot	143 ^a 147 ^b
IIe	C ₂₉ H ₂₆ MoN ₂ O ₂ 530.5	65.66 (65.66)	4.93 (4.94)	5.24 (5.28)	15	rotbraun	132 ^a
II f	C ₂₅ H ₂₆ MoN ₂ O ₂ 482.4	61.86 (62.24)	5.41 (5.43)	5.81 (5.81)	15	dunkelrot	145 ^b

^a Enantiomere Diastereomerenpaare aus racemischem H₂NCH(C₆H₅)(R). ^b Diastereomerenpaare aus (S)-(-)-H₂NCH(C₆H₅)(CH₃).

Bei den Komplexen IIa–II f, die aus den diastereomeren Enantiomerenpaaren *RS/SR* und *RR/SS* bestehen, wurde zur Abscheidung der schwerer löslichen Fraktion aus Pentan/Ether 1/6 kristallisiert.

Der höhere Pentananteil führt zu rascherer Kristallisation, zu höheren Ausbeuten an kristallisiertem Material, aber auch zu schlechterer Trennung gegenüber der fraktionierten Kristallisation mit Pentan/Ether 1/2. Auch mehrere Trennschritte ergaben dabei jeweils nur eine Anreicherung der schwerer löslichen Fraktion, die stets die Isomeren mit dem Hochfeld-C₅H₅-Signal enthält (Tab. 2).

Spektren und chiroptische Eigenschaften

Die Komplexe II enthalten im IR-Spektrum (KBr) je zwei $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei 1930–1945 und 1830–1840 sowie je vier charakteristische $\nu(\text{NCN})$ -Schwingungen zwischen 1430 und 1495 cm⁻¹. Die Schwingungen der Amidinsysteme in den Komplexen II sind gegenüber den freien Amidinen I um etwa 150–200 cm⁻¹ nach tieferen Wellenzahlen verschoben [48].

Unter achiralen Bedingungen ergeben Enantiomere gleiche Kernresonanzspektren. Deshalb sind Diastereomerenpaare *RS/SS* und zueinander diastereomere Enantiomerenpaare *RR/SS* und *SR/RS* ¹H-NMR-spektroskopisch gleich zu behandeln [6]. Die Diastereomeren der Komplexe II unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung ihrer C₅H₅-Singulets, wobei die Differenzen je nach Komplex und Lösungsmittel 20–40 Hz betragen (β -Phenyleffekt [6], siehe Kapitel Konformationsanalyse). Auch die Methylgruppen des Phenylethylrestes ergeben Dubletts mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. In Komplex II f sind die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes magnetisch nicht äquivalent. Die Diastereomerenverhältnisse können am besten durch Integration oder Planimetrie der C₅H₅-Signale bestimmt werden. Die ¹H-NMR-Parameter der Komplexe IIa–II f im Lösungsmittel Aceton-*d*₆ sind in Tabelle 2 zusammenge-

TABELLE 2

¹H-NMR-PARAMETER ^a DER KOMPLEXE III-III IN ACETON-d₆; τ-WERTE IN ppm MIT HOCHGESTELLTEN MULTIPLIZITÄTEN (t-TMS), GERÄT BRUKER WH90

	CH(CH ₃) ₂ ^c	CH ₂ CH ₃ ^e	CH ₂ CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅ ^f	CH(CH ₃) ₂	CH ₂	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅
IIIa(+) ^c	28.64			45.87		45.46	15.27	m _{2.77}
IIIa(-) ^d	28.70			—		—	14.61	
IIIb ^{b, c}		39.20	m _{8.13}	45.88		ff	15.20	m _{2.73}
IIIb ^{b, d}		—	—	—		—	14.63	
IIIc ^c	29.49, 29.06			45.88	m _{7.60}	26.19	15.22	m _{2.67}
IIIc ^d	—			—		—	14.63	
IIId(+) ^c						45.14	14.88	m _{3.04}
IIId(-) ^d						—	14.24	
IIIe ^c		39.20	m _{8.00}			35.42	14.87	m _{2.97}
IIIe ^d		—	—			—	14.23	
IIIf(+) ^d	29.06, 29.03					—	14.23	
IIIf(-) ^c	29.10, 29.09				m _{6.61}	45.44	14.89	m _{2.75}

^a Die Integrale entsprechen den angegebenen Strukturen. ^b Gerät Varian T60. ^c Schwerer lösliches Enantiomerenpaar. ^d Leichter lösliches Enantiomerenpaar. ^e $J = 6.5-7$ Hz, $f J_{AB} = 13.9$ Hz. ^f Überlagert vom C₅H₅-Signal.

TABELLE 3

AUSZUG AUS DEN MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE IIa–IIf (Gerät Varian Atlas CH 5): m/e -WERTE BEZOGEN AUF ^{98}Mo (rel. Int.)

	IIa	IIb	IIc	IIId	IIe	IIf
$[M]^+$	532(23)	546(4)	560(20)	518(27)	532(30)	484(7)
$[M - \text{CO}]^+$	504(2)	518(1)	532(4)	490(8)	504(12)	456(1)
$[M - 2 \text{CO}]^+$	476(100)	490(19)	504(100)	462(100)	476(100)	428(46)
$[M - 2 \text{CO} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$			461(10)			
$[M - 2 \text{CO} - \text{CHRPh}]^+$	371(11)		371(4)	357(21)	357(8)	323(6)
$[M - 2 \text{CO} - \text{NCPHNR}]^+$	268(59)	282(18)	294(8)	268(3)	282(3)	268(25)
$[M - 2 \text{CO} - \text{CPhNCHRPh}]^+$		268(8)	268(25)	252(33)		218(6)
$[\text{NHR}'\text{CPhNCHRPh}]^+$	314(40)	328(100)	341(6)	300(16)		267(100)
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoNPh}]^+$	254(18) ^a	254(7) ^a	254(42) ^a	254(38)	254(66)	
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoPh}]^+$	240(24)	240(6)	240(27)	240(18)	240(40)	240(10)
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}]^+$	163(25)	163(7)	163(19)	163(6)	163(14)	163(11)
$[\text{Mo}]^+$	98(5)	98(4)	98(4)	98(6)	98(20)	98(3)

^a Oder $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoCH}_2\text{Ph}]^+$.

fasst. Die $^1\text{H-NMR}$ -Parameter für die Komplexe IIa–IIf in den Lösungsmitteln Benzol- d_6 und Toluol- d_8 sind in Lit. [20,21] angegeben. Tabelle 2 korreliert auch die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Diastereomeren bzw. der zueinander enantiomeren Diastereomerenpaare der Komplexe IIa–IIf mit den Löslichkeitsunterschieden.

In den Massenspektren der Komplexe II beobachtet man neben den Molekülonen die sukzessive Abspaltung der CO-Liganden. Weitere charakteristische Bruchstücke sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Die spezifischen Drehwerte der optisch aktiven Komplexe IIa, IIId und IIf enthält Tabelle 4, wobei zur Charakterisierung der Isomeren durch (+) bzw. (–) jeweils der Drehsinn bei der Wellenlänge 436 nm verwendet wird. Die CD-Spektren der Verbindungen sind in Fig. 1 abgebildet. Die beiden Diastereomeren IIa(+) und IIa(–) zeigen im sichtbaren Bereich nahezu spiegelbildlichen Kurvenverlauf, während sich überraschenderweise die Kurvenzüge ab 380 nm sehr ähnlich sind. Aufgrund der später erläuterten Überlegungen im Hinblick auf die Diastereomerenverhältnisse im Gleichgewicht kommen den Verbindungen IIa(+), IIId(+) und IIf(–) die gleichen relativen Konfigurationen am Mo-Atom zu (entsprechend 1 in Fig. 2). Dies drückt sich auch in der Ähnlichkeit der CD-Spektren von IIa(+) und IIf(–) aus, während das CD-Spektrum der Phenylverbindung IIId(+) deutlich anders ist.

TABELLE 4

SPEZIFISCHE DREHWERTE $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ DER OPTISCH REINEN KOMPLEXE IIa, IIId UND IIf IN ACETONLÖSUNG. SCHICHTDICKE 1 cm

Komplex	Konzentration (mg/ml)	436 nm	546 nm	578 nm
IIa(+) ^a	1.1	+6165	–4350	–2810
IIa(–) ^b	1.2	–5040	+6800	+4520
IIId(+) ^a	1.4	+3065	+1315	+1170
IIf(–) ^a	2.2	–3930	+1020	+510

^a Schwerer lösliches Diastereomer mit Hochfeld- C_5H_5 -Signal, thermodynamisch stabiler. ^b Leichter lösliches Diastereomer mit Tieffeld- C_5H_5 -Signal, thermodynamisch weniger stabil.

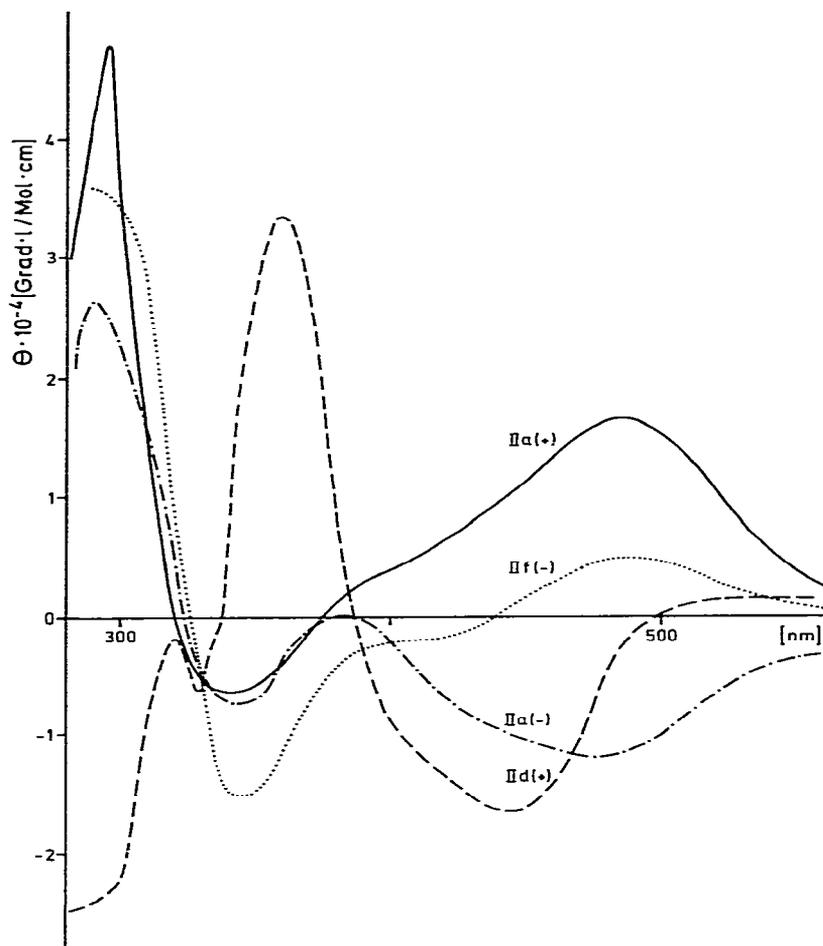


Fig. 1. CD-Spektren der Komplexe IIa(+), IIa(-), II d(+), II f(-). Konzentration etwa 10^{-3} mol/l in Toluol. Gerät Jasco J-40A.

Kinetische Untersuchungen und Diastereomerenverhältnisse

Die im festen Zustand konfigurationsstabilen optisch reinen Diastereomeren der $C_5H_5(CO)_2Mo$ -amidinato-Komplexe epimerisieren in Lösung nach Geschwindigkeitsgesetzen 1. Ordnung. Die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht $II(RS) \rightleftharpoons II(SS)$ als Funktion der Zeit bei $70^\circ C$ in verschiedenen Lösungsmitteln wurde 1H -NMR-spektroskopisch und polarimetrisch verfolgt, wie für die entsprechenden $C_5H_5(CO)_2Mo$ -thioamidato- und -pyridin-(2)-carbaldimin-Komplexe ausführlich beschrieben [5,6,10]. Die Epimerisierungsgeschwindigkeiten sind nur wenig vom Lösungsmittel und den Substituenten R abhängig. So betragen die Halbwertszeiten für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht $II(RS) \rightleftharpoons II(SS)$ bei $70^\circ C$ in Aceton für IIa 16.7 min, für II d 22.5 min und für II f 21.0 min. Die Halbwertszeit für IIa in Benzol ist 13 min und in Toluol 13.5 min. Mit diesen 1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Werten stimmen die Ergeb-

nisse polarimetrischer Messungen gut überein (Halbwertszeit für IIa in Toluol 13 min).

Nach Ablauf von 10 Halbwertszeiten lässt sich das Diastereomerenverhältnis II(*RS*) : II(*SS*) = A : B im Gleichgewicht durch Integration der ¹H-NMR-Signale ermitteln. Die Diastereomerenverhältnisse (Tab. 5) sind ein Mass für die optische Induktion des (*S*)-1-Phenylethyl-Restes auf die Ausbildung der Metallkonfiguration *R* und *S* im Gleichgewicht. Sie sind in aromatischen Lösungsmitteln grösser als in Aceton, zeigen aber für die Komplexe IIa, IIc und IIf in allen Lösungsmitteln den gleichen Gang.

Ähnlich wie die optisch aktiven Komplexe IIa, IIc und IIf wurden die enantiomeren Diastereomerenpaare der Komplexe IIa–IIf epimerisiert. Dabei ergaben sich die Diastereomerenverhältnisse [II(*RS*) + II(*SR*)] : [II(*SS*) + II(*RR*)] A : B (Tab. 5), die für die Komplexe IIa und IIc mit den für die optisch aktiven Komplexe erhaltenen übereinstimmen. In allen Fällen wurde sichergestellt, dass sich die Diastereomerenverhältnisse A : B bei weiterem Erhitzen nicht mehr ändern.

Es sollte geprüft werden, ob sich die Diastereomerenverhältnisse der Komplexe IIa–IIf mit dem stereochemischen Modell von Ruch und Ugi (Gl. 1) erfassen lassen [7–9].

$$\delta \cdot \ln(A/B) = \rho(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_3 - \lambda_1) \quad (1)$$

$\delta = +1$ oder -1 , je nach Konfiguration des induzierenden Zentrums, A/B = Diastereomerenverhältnis, λ_i = Parameter der Substituenten am stabilen Chiralitätszentrum, ρ = Reaktionskonstante, abhängig von den Lösungsmitteln Aceton-*d*₆, Benzol-*d*₆ und Toluol-*d*₈.

Wie in den beiden bereits publizierten Analysen [5,10], lässt sich Gl. 1 noch dazu mit den gleichen Substituentenkonstanten $\lambda(\text{Et}) = 1.90$, $\lambda(\text{i-Pr}) = 2.35$ und $\lambda(\text{Ph}) = -2.40$, auch auf das C₅H₅(CO)₂Mo-amidinato-System anwenden. Mit den Reaktionskonstanten für die drei deuterierten Lösungsmittel $\rho(\text{Aceton})$ für IIa–IIc = 0.110 und für IIc, IIe = 0.075, $\rho(\text{Benzol})$ für IIa–IIc = 0.143 und für IIc, IIe = 0.105 sowie $\rho(\text{Toluol})$ für IIa–IIe = 0.155 und für IIc, IIe = 0.115, berechnet man die Diastereomerenverhältnisse (A/B)_{ber} (Tab. 5), die mit den gefundenen Messwerten (A/B)_{gem} innerhalb der Genauigkeit der ¹H-NMR-Integration von $\pm 3\%$ übereinstimmen. Entsprechend den grössten Reaktionskonstanten $\rho(\text{Toluol})$, reagieren die Komplexe II im Lösungsmittel Toluol am emp-

TABELLE 5

GEMESSENE UND BERECHNETE DIASTEREOMERENVERHÄLTNISSE A/B IM EPIMERISIERUNGSGLEICHGEWICHT BEI 70°C. GEMESSEN DURCH ¹H-NMR-INTEGRATION

Komplex	Aceton- <i>d</i> ₆		Benzol- <i>d</i> ₆		Toluol- <i>d</i> ₈	
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
IIa	70/30	71.0/29.0	79/21	76.2/23.8	81/19	78.0/22.0
IIb	87/13	89.7/10.3	91/ 9	94.2/ 5.8	92/ 8	95.4/ 4.6
IIc	97/ 3	95.0/ 5.0	98/ 2	97.8/ 2.2	98/ 2	98.5/ 1.5
IId	64/36	64.8/35.2	72/28	70.2/29.8	74/26	71.9/28.1
IIe	82/18	81.3/18.7	88/12	88.7/11.3	89/11	90.5/ 9.5
IIf	67/33	—	75/25	—	75/25	—

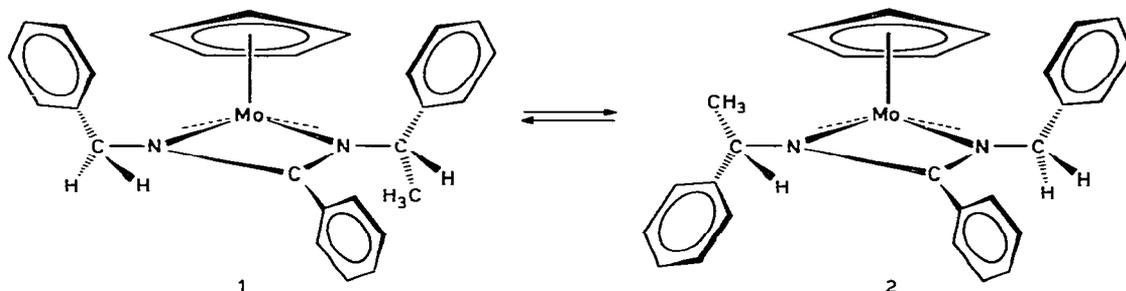


Fig. 2. Vorzugskonformationen 1 und 2 der Komplexe II(*RS*) und II(*SS*).

findlichsten auf eine Variation der Substituenten am Asymmetriezentrum $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$.

Konformationsanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse für II(*RS*) = IIa(+) ergab für den Kristall die in Fig. 2 für Formel 1 wiedergegebene Anordnung des (*S*)-1-Phenylethylrestes bezüglich des Komplexfragments [1]. Diese Konformation ist völlig in Einklang mit den konformationsbestimmenden Effekten: 1. C—H in der Ligandenebene, 2. Phenyl/ MC_5H_5 -Anziehung, und 3. Alkyl/ MC_5H_5 -Abstossung, die anhand der Röntgenstrukturanalysen von Thioamidato-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoSC}(\text{X})\text{NR}^*$ abgeleitet worden sind [1,6,49,50]. Aufgrund dieser Regeln wird für II(*SS*) = IIa(−) die Konformation 2 vorausgesagt. In beiden Verbindungen, II(*RS*) und II(*SS*), bestimmt damit die Anordnung der CH-Bindung des asymmetrischen Substituenten in der Ebene des Chelattrings die Konformation. Die erhöhte thermodynamische Stabilität von 1 im Vergleich zu 2 ist mit der Phenyl/ MC_5H_5 -Anziehung in 1 und der Methyl/ MC_5H_5 -Abstossung in 2 zu erklären. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Thioamidato-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoSC}(\text{X})\text{NR}^*$ wurde schlüssig bewiesen, dass die für den Kristall belegten Konformationen auch in Lösung die Vorzugskonformationen darstellen [1]. Beide Argumente, die chemischen Verschiebungen der C_5H_5 -Signale und die Diastereomerenverhältnisse werden im folgenden für die Amidinato-Komplexe IIa—IIf diskutiert.

1. *Die chemischen Verschiebungen der C_5H_5 -Signale.* Tabelle 2 zeigt, dass die chemischen Verschiebungen der C_5H_5 -Signale der Verbindungen II(*RS*) = IIa(+) und II(*SS*) = IIa(−) mit τ 5.27 und 4.61 sich um etwa 0.5 ppm unterscheiden. Dies wird auf der Basis der Konformationen 1 für II(*RS*) und 2 für II(*SS*) verständlich. In II(*RS*) befindet sich der C_5H_5 -Ring im inneren Anisotropiebereich des Phenylrings am asymmetrischen C-Atom, in II(*SS*) nicht. Daraus ergibt sich für II(*RS*) die beobachtete Hochfeldverschiebung um etwa 0.5 ppm. Entsprechendes gilt für die Komplexe IIb und IIc. Auch bei den Verbindungen IId—IIf beträgt der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der C_5H_5 -Signale der Diastereomeren etwa 0.5 ppm, was ebenfalls mit der Orientierung des Phenylrestes von $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$ entsprechend 1 bzw. 2 erklärt werden kann. Interessant ist jedoch, dass die C_5H_5 -Signale entsprechender Isomere von IIa—IIc und IId—IIf auch jeweils um etwa 0.5 ppm auseinander liegen (Tab. 2). Dies ist dar-

auf zurückzuführen, dass die Verbindungen IIa–IIc mit dem Benzylsubstituenten $R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ einen Phenylrest in β -Stellung zum Metallatom enthalten, die Verbindungen II d–II f mit $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ dagegen nicht. Der der MC_5H_5 -Gruppierung benachbarte Phenylring des Benzylsubstituenten bewirkt wie für 1 und 2 in Fig. 2 dargestellt, in allen Isomeren der Komplexe IIa–IIc die beobachtete Hochfeldverschiebung gegenüber den Komplexen II d–II f.

2. Die Diastereomerenverhältnisse. Die höhere thermodynamische Stabilität von II(RS) gegenüber II(SS) ist wie erwähnt damit zu erklären, dass in II(RS) (Vorzugskonformation 1) die Anziehung Phenyl/ MC_5H_5 der Abstossung Methyl/ MC_5H_5 in II(SS) (Vorzugskonformation 2) gegenübersteht. Entsprechend sind alle Isomeren mit der gleichen relativen Mo-Konfigurationen wie II(RS) = 1, in denen die Phenyl/ MC_5H_5 -Wechselwirkung möglich ist, die thermodynamisch stabileren Isomeren im Vergleich zu den Verbindungen mit entgegengesetzter Mo-Konfiguration, entsprechend II(SS) = 2, für die der konformationsbestimmende Effekt, CH in der Ligandenebene, die Orientierung der Alkylgruppe in Richtung auf die MC_5H_5 -Gruppierung erzwingt.

In den Verbindungen IIa–IIc wird lediglich die Alkylgruppe R am Asymmetriezentrum $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R})$ variiert. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, bedeutet dies einen starken Anstieg der Diastereomerenverhältnisse A/B im Gleichgewicht, z.B. für das Lösungsmittel Aceton von 70/30 (R = CH_3) über 87/13 (R = C_2H_5) auf 97/3 (R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). Dies lässt sich auf eine Destabilisierung der Diastereomeren mit Konfigurationen und Konformationen entsprechend 2 zurückführen, da bei grösser werdenden Alkylgruppen R auch die Abstossung Alkyl/ MC_5H_5 zunimmt. Dieser Trend zeigt sich nicht nur bei den Benzyl-Komplexen IIa–IIc, sondern auch bei den Phenylverbindungen II d–II e (Tab. 5).

Die konformationsbestimmenden Effekte 1–3 werden insbesondere durch das Verhalten der Benzylsubstituenten in den Verbindungen IIa–IIc untermauert. Dreht man z.B. in 1 die Benzylgruppe um 120° gegen den Uhrzeigersinn, so gelangt das H-Atom von unten in die Ligandenebene (Effekt 1). Das ursprünglich in der Ligandenebene befindliche H-Atom wäre dann zur MC_5H_5 -Gruppierung orientiert, während der Phenylrest von seiner Stellung nahe der MC_5H_5 -Gruppe in eine nach unten weisende Position käme. Diese Konformation wird weder im Kristall gefunden, noch ist sie, wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, die Vorzugskonformation in Lösung. Die Orientierung des Benzylsubstituenten stützt somit die Vorstellungen von einem "β-Phenyleffekt", die Annahme einer schwachen Anziehung zwischen $\beta\text{-C}_6\text{H}_5$ - und MC_5H_5 -Gruppierung.

Diese Ausführungen zeigen, dass die Konformationen von optisch aktiven Substituenten im Hinblick auf einen Metallchelating vorausgesagt und kontrolliert eingestellt werden können. Damit ergibt sich die Möglichkeit, bei der asymmetrischen Katalyse Chelatringen benachbarte Positionen in Metall-Komplexen in gezielter Weise zu beeinflussen.

Mit den Regeln 1–3 lassen sich nicht nur die Konformationen, sondern auch die Konfigurationen der auftretenden Isomeren bestimmen. Verwendet man z.B. im optisch aktiven Amidin den (S)-1-Phenylethylrest, wie bei der Synthese der Verbindungen IIa(+) und IIa(–) (Formeln 1 und 2), so muss dem im Gleichgewicht stabileren Isomeren IIa(+) die R-Konformation am Mo-Atom zukommen ($\text{C}_6\text{H}_5/\text{MC}_5\text{H}_5$ -Anziehung), dem im Gleichgewicht weniger stabilen Isomeren IIa(–) dagegen die S-Konfiguration ($\text{CH}_3/\text{MC}_5\text{H}_5$ -Abstossung). Die Anwendung

dieser Überlegung ermöglicht die zweifelsfreie Festlegung der Mo-Konfiguration in allen bisher beschriebenen $C_5H_5(CO)_2Mo$ -thioamidato- und -amidinato-Komplexen [5,6,49,50], für die die Voraussetzungen der Konformations- und Konfigurationsanalyse zutreffen [1]. Dies sind alle Verbindungen, in denen das C-Atom, das der $NCH(C_6H_5)(R)$ -Gruppe benachbart ist, einen grossen Substituenten wie CH_3 , Alkyl, Aryl usw. trägt. Befindet sich an diesem C-Atom ein Wasserstoffatom, dann liegen andere Verhältnisse vor [1,5,10,46].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Synthese der Liganden

(a) Die chiralen Amine $H_2NCH(C_6H_5)(R)$. Die für die Darstellung der (S)/(R)-Amidine Ia–If benötigten chiralen Amine $H_2NCH(C_6H_5)(R)$ wurden durch Umsetzung von Phenylgrignard mit den entsprechenden Alkylnitrilen, gefolgt von $LiAlH_4$ -Reduktion, Hydrolyse und Destillation in etwa 70% Ausbeute erhalten [6,22,23].

(b) Die Imidchloride $C_6H_5CCl(NR')$. Die von den Aminen Benzylamin, Anilin und Isopropylamin abgeleiteten Benzoesäureamide werden mit der äquivalenten Menge PCl_5 15 Stunden bei $40^\circ C$ zu den entsprechenden Imidchloriden umgesetzt, die nach Abziehen des Benzols im Vakuum getrocknet werden [24–26].

(c) Die Amidine Ia–If. Die chiralen Amine $H_2NCH(C_6H_5)(R)$ werden mit den Imidchloriden $C_6H_5CCl(NR')$ in Benzol 1 Stunde bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Abziehen des Benzols werden die Amidinium-Salze in absolutem Methanol aufgenommen und mit der äquimolaren Menge KOH versetzt. Nach 12 Stunden Rühren wird das gebildete KCl durch Filtration über eine mit SiO_2 beschichtete Fritte abgetrennt. Nach Abziehen des Methanols werden die Amidine im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten etwa 80%. Die Amidine Ia–If fallen bei dieser Behandlungsweise ölig an und werden ohne weitere Reinigung zur Darstellung der Komplexe eingesetzt [20,21].

Darstellung der Komplexe IIa–If

0.014 Mol des betreffenden Amidins werden in 100 ml Benzol gelöst und mit 2.0 g (0.007 Mol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ versetzt. Die Lösung wird 1.5 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Benzols verbleibt ein schwarzrotes, zähes Substanzgemisch, das neben dem Komplex II noch $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ und Zersetzungsprodukte enthält. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, wobei der Komplex II in Lösung geht. Das ebenfalls in der Etherlösung befindliche $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ wird durch Zugabe von Pentan zum Großteil ausgefällt. Die Lösung wird eingeeengt. Das verbleibende dunkelrote, zähe Öl wird mit einem Minimum an Benzol aufgenommen und chromatographiert. Die Säule (l 45 cm, d 3 cm) ist mit bei $100^\circ C$ ausgeheiztem, stickstoffgesättigtem SiO_2 (0.063–0.200 mm) und Benzol/Pentan 1/1 gefüllt. Nach Zugabe der Substanz wird mit Benzol/Pentan 2/3 eluiert. Dabei erscheint zuerst die schnelllaufende hellrote Zone von $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$, auf die die dunkelrote Zone des

Komplexes II folgt. Ist die hellrote Zone abgetrennt, wird die dunkelrote Zone mit Benzol eluiert. Die rubinrote, dritte Zone besteht aus nicht umgesetztem $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$. Die Lösung des Komplexes II wird zur Trockne eingengt. Darauf wird der Rückstand in einem Minimum Ether/Pentan 1/2 aufgenommen und bei $-25^\circ C$ der Kristallisation überlassen. Kristallisiert der Komplex II dabei nicht aus, erhöht man den Pentananteil der Lösung.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft und der Dynamit Nobel AG für Unterstützung dieser Arbeit, dem al. C.D.C.yH. de la U.C.V. Caracas, Venezuela für ein Stipendium für G.A. und den Herren T. Burgemeister, K.K. Mayer und E. Fischer für Aufnahme und Diskussion der 1H -NMR- und Massenspektren.

Literatur

- 1 H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal und M. Creswick, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Brunner, *Top. Curr. Chem.*, 56 (1975) 65.
- 3 H. Brunner, *Chemie in unserer Zeit*, 11 (1977) 157.
- 4 H. Brunner, *Accounts Chem. Res.*, 12 (1979) 250.
- 5 H. Brunner und J. Wachter, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 721.
- 6 H. Brunner und R. Lukas, *Chem. Ber.*, 112 (1978) 2528.
- 7 E. Ruch und I. Ugi, *Theor. Chim. Acta Berlin*, 4 (1966) 287.
- 8 E. Ruch und I. Ugi, *Top. Stereochem.*, 4 (1969) 99.
- 9 E. Anders, E. Ruch und I. Ugi, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1973) 25.
- 10 H. Brunner und D.K. Rastogi, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 11 R.L. Shriner und F.W. Neumann, *Chem. Rev.*, 35 (1944) 351.
- 12 S. Patai, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Wiley, New York, 1975.
- 13 H. Brunner und G. Agrifoglio, *Monatsh. Chem.*, 111 (1980) 275.
- 14 D.A. Slack, I. Greveling und M.C. Baird, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3125.
- 15 B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachman und D.J. Weinkauff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5946.
- 16 M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6262; 100 (1978) 5491.
- 17 R.G. Ball und N.C. Payne, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1187.
- 18 S. Brunie, J. Mazan, N. Langlois und H.B. Kagan, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 225.
- 19 V. Gramlich und C. Saloman, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) C61.
- 20 G. Agrifoglio, *Doktorarbeit*, Universität Regensburg, 1980.
- 21 J. Lukassek, *Zulassungsarbeit*, Universität Regensburg, 1979.
- 22 A. Pohland und H.R. Sullivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5898.
- 23 *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 11/1 S., 817. Thieme, Stuttgart.
- 24 J. v. Braun und W. Finkernelle, *Chem. Ber.*, 67 (1934) 1218.
- 25 A.C. Hontz und E.C. Wagner, *Org. Synth.*, 31 (1951) 48.
- 26 H. Brunner und J. Wachter, *J. Chem. Res. (S)*, (1978) 137; (M), (1978) 1801.
- 27 W. Bradley und I. Wight, *J. Chem. Soc.*, (1956) 640.
- 28 T. Inglis, M. Kilner, T. Reynoldson und E.E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 924.
- 29 T. Inglis und M. Kilner, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 930.
- 30 L. Tonioli, A. Immirzi, U. Croatto und G. Bombiere, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) 209.
- 31 P. Hendriks, J. Kuyper und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 285.
- 32 S.D. Robinson und A. Sahajpal, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) C111.
- 33 L.D. Brown, S.D. Robinson, A. Sahajpal und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2728.
- 34 W.H. DeRoode, K. Vrieze, E.A. Koerner von Gustorf und A. Ritter, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 183.
- 35 N.G. Connelly, H. Daykin und Z. Demidowicz, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 1532.
- 36 W.H. DeRoode, M.L. Beekes, A. Oskam und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 337.
- 37 W.H. DeRoode und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 207.
- 38 W.H. DeRoode und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 345.

- 39 W.H. DeRoode, J. Berke, A. Oskam und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 307.
- 40 W.H. DeRoode, D.G. Prins, A. Oskam und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 273.
- 41 F. Gerstner und J. Weidlein, *Z. Naturforsch B*, 33 (1978) 24.
- 42 A.D. Harris, S.D. Robinson und A. Sahajpal, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) C11.
- 43 T. Boschi, U. Belluco, L. Toniolo, R. Favez und R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1979) 37.
- 44 P.I. van Vliet, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 182 (1979) 105.
- 45 K. Stanley und M.C. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6599.
- 46 I. Bernal, S.J. LaPlaca, J. Korp, H. Brunner und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 382.
- 47 R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 385.
- 48 D.C. Prevorsek, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 769.
- 49 M.G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, 137 (1977) 329.
- 50 I. Bernal, in Vorbereitung.