

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

LXXXIII *. KONFIGURATIONSSTABILE TETRAEDRISCHE NiNi'CC'-CLUSTER

HENRI BRUNNER* und MANFRED MUSCHIOL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400 Regensburg
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. Dezember 1982)

Summary

The reaction of $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ with the acetylene $(-)-(R)\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCONHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, "CC'", yields tetrahedral Ni_2C_2 clusters. Besides the compounds with two identical Ni corners ($\text{Ni}_2\text{CC}'$ types) also compounds with two different Ni corners ($\text{NiNi}'\text{CC}'$ types) are formed. These consist of two diastereomers which, for a given (*R*)-configuration in the acid amide substituent, differ only in the cluster chirality. They are separated chromatographically and turn out to be configurationally stable with respect to a change of the cluster chirality.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ mit dem Acetylen $(-)-(R)\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCONHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, "CC'", ergibt tetraedrische Ni_2C_2 -Cluster. Neben den Verbindungen mit zwei identischen Ni-Ecken ($\text{Ni}_2\text{CC}'$ -Typen) bilden sich dabei auch die Verbindungen mit zwei verschiedenen Ni-Ecken ($\text{NiNi}'\text{CC}'$ -Typen). Diese bestehen aus zwei Diastereomeren, die sich bei gegebener (*R*)-Konfiguration im Säureamidsubstituenten nur in der Clusterchiralität unterscheiden. Sie werden chromatographisch voneinander getrennt und erweisen sich als konfigurationsstabil gegenüber einer Änderung der Clusterchiralität.

Einleitung

Die Symmetrie von Clustern lässt sich durch Einführung verschiedener Eckatome oder Substituenten soweit erniedrigen, dass sie chiral werden. Auch Racematspaltungen an Clustern sind bereits durchgeführt worden [2–6]. Anhand chiraler Cluster

* LXXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

kann überprüft werden, wie konfigurationsstabil die chirale Einheit ist, eine Frage, die im Hinblick auf Katalysen, insbesondere asymmetrische Katalysen [6], von Bedeutung ist. Die Konfigurationsstabilität von chiralen Clustern wurde bisher über die Racemisierung optisch aktiver Verbindungen [5] und die NMR-Koaleszenz diastereotoper Sonden untersucht [7,8].

Tetraedrische Cluster aus zwei Metallatomen und zwei Kohlenstoffatomen sind aus geeigneten Metallkomplexen und Acetylenen zugänglich [9,10]. Im folgenden beschreiben wir die Umsetzung eines optisch aktiven Acetylenes mit Nickelocen-Derivaten. Die Verwendung des unsymmetrischen Acetylenes $(-)-(R)-C_6H_5C\equiv CCONHCH(CH_3)(C_6H_5)$ hat zur Folge, dass die beiden C-Ecken des Ni_2C_2 -Tetraeders voneinander verschieden werden. Die Unterschiedlichkeit der beiden Ni-Ecken wird durch verschiedene Cp-Substituenten erreicht ($R = H, CH_3, COOCH_3$ in den NiC_5H_4R -Gruppen).

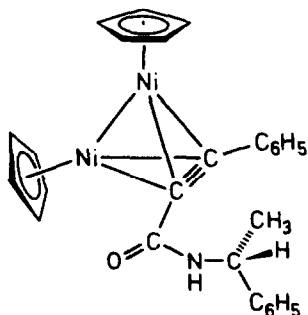
Berechnungen ergaben hohe Aktivierungsbarrieren für die Isomerisierung tetraedrischer Cluster des Typs L_3MacML_3 , zu denen die $NiNi'CC'$ -Cluster gehören, über eine Acetylen-Rotation [9]. Andererseits wurde für die 1H -NMR-Koaleszenz der Methylgruppen im Isopropyl-Substituenten des $NiCoCC'$ -Clusters $C_5H_5Ni[\mu-C_6H_5C\equiv CCOOCH(CH_3)_2]Co(CO)_3$ eine niedrige Aktivierungsbarriere beobachtet [7]. Die Untersuchung der Konfigurationsstabilität der Chiralität von $NiNi'CC'$ -Clustern sollte einen Beitrag zu dieser Problematik liefern.

Darstellung und Charakterisierung der neuen Cluster

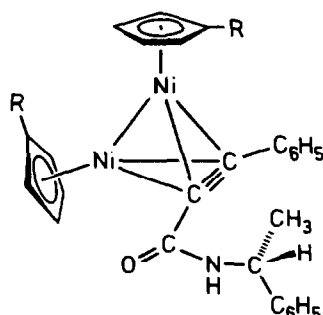
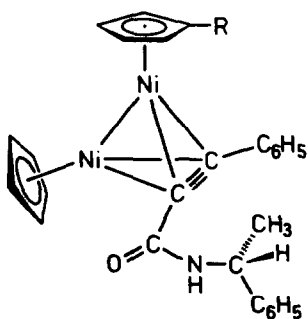
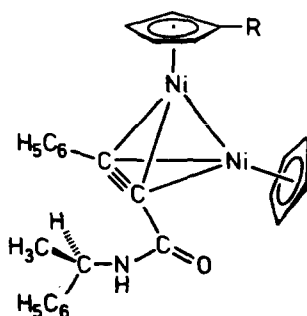
Bei der Umsetzung von Nickelocen mit Acetylenen bilden sich Verbindungen mit ein oder zwei Nickelatomen je Molekül [11,12]. Mit dem Acetylen Phenylpropionsäureamid I lässt sich die Reaktion so lenken, dass die zwei Nickelatome enthaltenden Acetylderivate in hohen Ausbeuten entstehen, die man auch als tetraedrische, aus zwei Ni-Atomen und zwei C-Atomen aufgebaute Cluster auffassen kann. Mit Nickelocen (II), 1,1'-Dicarbomethoxynickelocen [13] (III) bzw. 1,1'-Dimethylnickelocen (IV) erhält man dabei die Verbindungen V, VII bzw. IX, grüne, wenig luftempfindliche Verbindungen, die sich in allen organischen Lösungsmitteln gut lösen.

Setzt man in diese Reaktion gemeinsam Nickelocen (II) und 1,1'-Dicarbomethoxynickelocen (III) in etwa gleichen Mengen ein, so entstehen neben den Verbindungen V und VII auch die gemischten Derivate VI, die einen unsubstituierten und einen substituierten Cyclopentadienyling enthalten (siehe Schema 1). Die Verbindungen VI treten in Form von zwei Diastereomeren VIa und VIb auf, die sich bei gegebener (*R*)-Konfiguration des Asymmetriezentrums im Säureamidteil des Moleküls nur in ihrer Clusterchiralität unterscheiden (Schema 1).

Die Verbindungen V, VIa, VIb und VII weisen charakteristische Unterschiede in ihren 1H -NMR-Spektren auf (Tabelle 1). Die an den Cp-Ringen unsubstituierte Verbindung V zeigt für die beiden diastereotopen Cp-Reste zwei Singulets gleicher Intensität bei δ 5.31 und 5.27 sowie ein $CHCH_3$ -Dublett bei δ 1.59. Das Spektrum der Verbindung VII mit zwei substituierten Cp-Ringen enthält entsprechend diastereotope OCH_3 -Singulets bei δ 3.73 und 3.69 und das $CHCH_3$ -Dublett bei δ 1.65. Die beiden Diastereomeren VIa und VIb sind bezüglich ihrer OCH_3 -Singulets isochron (δ 3.74) und bezüglich ihrer $CHCH_3$ -Dubletts fast isochron (δ 1.65 und 1.64). Im Bereich der unsubstituierten Cp-Reste (δ 5.24 und 5.32) treten hingegen



(V)

(VII, R = COOCH₃ ;IX, R = CH₃)(VIa, VIb, R = COOCH₃ ;VIIIa, VIIIb, R = CH₃)

SCHEMA 1

bei VIa und VIb so grosse Unterschiede auf, dass die Zusammensetzung von die Verbindungen VIa und VIb enthaltenden Proben, und damit auch der Erfolg von Trennversuchen, anhand der ¹H-NMR-Spektren verfolgt werden kann.

Die vier Verbindungen V, VIa, VIb und VII unterscheiden sich auch in ihren Wanderungsgeschwindigkeiten bei der Chromatographie. Mit der im Experimentellen Teil beschriebenen Serie von Chromatographien, einschliesslich einer präparativen Flüssigkeitsdruckchromatographie, gelingt es, die vier Verbindungen vollständig voneinander zu trennen. Vergleichsproben der je eine Symmetrieebene enthaltenden Verbindungen V und VII wurden durch Reaktion der Nickelocene II bzw. III mit dem Acetylen I dargestellt.

Verbindung VI ergibt im Massenspektrum [13] den Molekülpeak bei *m/e* 553, bezogen auf ⁵⁸Ni.

Die Verbindungen VIa und VIb haben bei der Wellenlänge 546 nm die spezi-

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DES LIGANDEN I UND DER KOMPLEXE V-IX: δ-WERTE (ppm), MULTIPLIZITÄTEN, KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz); LÖSUNGSMITTEL CDCl₃ (i-TMS)

	C ₆ H ₅	RC ₃ H ₄	C ₃ H ₅	CHCH ₃	OCH ₃	CHCH ₃	C ₆ H ₅	C ₃ H ₅	CHC ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₃ H ₄	¹ H-NMR- Bedingungen (MHz)
I	7.38			5.25 m					1.57 d; 7.0		60
V	7.19-7.89		5.31 s 5.27 s	^a					1.59 d; 7.0		90
VIa	7.26-7.78	5.31-5.98	5.24 s	^a	3.74 s				1.65 d; 7.0		250
VIb	7.28-7.74	5.26-5.92	5.32 s	^a	3.74 s				1.64 d; 7.0		250
VII	7.19-7.77	5.27-5.51 5.82-5.92		^a	3.73 s 3.69 s				1.65 d; 7.0		90
VIIIa, VIIIb	7.23-7.80	5.09-5.18	5.31 s 5.27 s	^a					1.60 d; 7.0 1.61 d; 7.0	1.80 s 1.71 s	90
IX	7.23-7.79	5.06-5.31		^a					1.61 d; 6.9	1.82 s 1.72 s	90

^a Unter anderen Signalen verborgen.

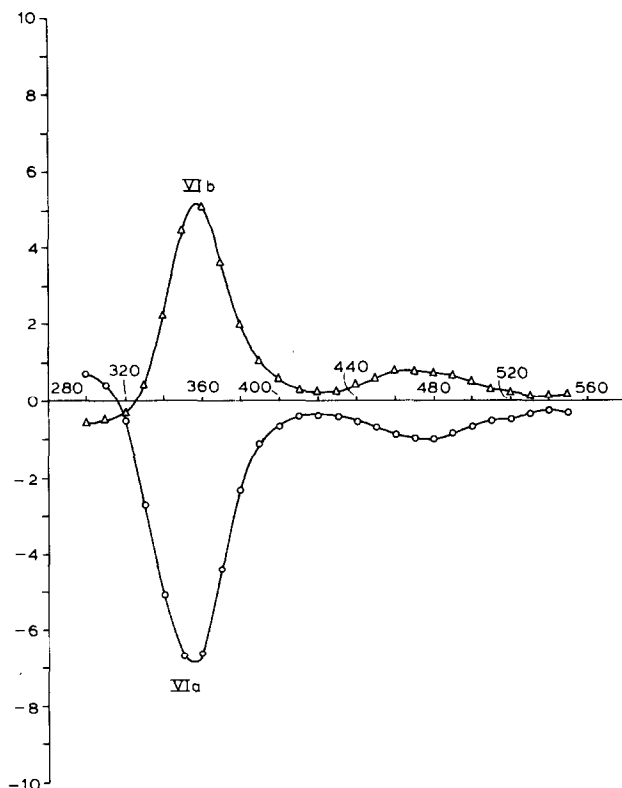


Fig. 1. CD-Spektren von VIa und VIb; $5 \times 10^{-3} M$ in Benzol. Ordinatenkala $[\theta]_{\lambda} \times 10^{-3}$.

fischen Drehwerte -640° und $+520^{\circ}$ (1.2 mg ml^{-1} ; Benzol). Die CD-Spektren von VIa und VIb sind in Fig. 1 abgebildet. Die chiroptischen Eigenschaften der Verbindungen VIa und VIb werden von der Clusterchiralität bestimmt; das Asymmetriezentrum im Säureamidsubstituenten leistet dazu nur geringe Beiträge. Daher erscheinen die CD-Spektren der Verbindungen VIa und VIb nahezu spiegelbildlich und von den Verbindungen V und VII sind bei den angegebenen Konzentrationen weder Drehwerte noch CD-Spektren zu beobachten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer eingeschmolzenen Probe des optisch reinen Diastereomeren VIa in CDCl_3 -Lösung zeigt auch nach 20-stündigem Erhitzen auf 60°C keine Veränderung. VIa ist also erstaunlich stabil sowohl in Bezug auf eine thermische Zersetzung als auch auf eine Konfigurationsänderung hinsichtlich der Clusterchiralität, in Übereinstimmung mit den Berechnungen von R. Hoffmann et al. [9] und im Gegensatz zur beobachteten Konfigurationslabilität der NiCoCC'-Cluster von McGlinchey et al. [7]. Erst bei 70°C beginnen sich die Signale von VIa in CDCl_3 zu verbreitern, wobei ein leichtes Anwachsen der Signale des anderen Diastereomeren VIb festzustellen ist. Bei 80°C zersetzen sich alle beschriebenen Ni_2C_2 -Cluster V–IX in CDCl_3 -Lösung rasch.

Bei der Umsetzung von Nickelocen II und 1,1'-Dimethylnickelocen IV mit dem Acetylen $(-)-(R)\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCONHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ I wurde ein Gemisch der drei Verbindungen V, VIII und IX erhalten, wobei VIII wiederum aus den beiden

Diastereomeren a und b besteht. Tabelle 1 zeigt, dass sich die vier Verbindungen in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden. Mit den für die Carbomethoxy-Verbindungen V–VII angegebenen Chromatographiemethoden gelang zwar die Trennung von IX, VIII und V, die in dieser Reihenfolge eluiert werden, nicht dagegen die Trennung der beiden Diastereomeren VIIa und VIIb.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik mit trockenen Lösungsmitteln in N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Darstellung von (–)-(R)-Phenylpropionsäure-1-phenylethylamid

Bei 0°C wurden zu 14.0 g (92 mmol) Phenylpropionsäure 7 ml frisch umkondensiertes (92 mmol) Thionylchlorid langsam zugetropft. Der Kolbeninhalt wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Dann wurde das farblose Säurechlorid im Hochvakuum (Badtemperatur maximal 90°C) destilliert.

7.7 g (47 mmol) Phenylpropionsäurechlorid in 100 ml Ether wurden bei Eiskühlung tropfenweise mit 12 g (100 mmol) (+)-(R)-1-Phenylethylamin in 30 ml Ether versetzt (starke HCl-Entwicklung). Nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur wurde über Filterflocken filtriert und mit Ether nachgewaschen. Nach dem Einengen des Filtrats und Behandeln des Rückstandes mit Pentan erhielt man das feste farblose Produkt in 80% Ausbeute $[\alpha]_{578}^{20} - 26.3^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 31.4^\circ$ (8.5 mg ml^{-1} , Benzol).

Darstellung von 1,1'-Dicarbomethoxynickelocen III [13]

45 ml (0.5 mol) Dimethylcarbonat und 5.7 g (65 mmol) Natrium-cyclopentadienid wurden in 100 ml THF 1 h am Rückfluss gekocht. Beim Abziehen des Lösungsmittels blieb ein rötlich brauner Rückstand zurück.

Zur Suspension von 5.9 g (27 mmol) NiBr_2 , hergestellt aus Nickelpulver und Brom in 1,2-Dimethoxyethan, wurden 7.9 g (54 mmol) $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{COOCH}_3$ zugegeben. Nach 30 Min Rückflusskochen wurde abgekühlt und 3 Tage gerührt. Nach dem Filtrieren von unlöslichen Anteilen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung in die folgende Reaktion eingesetzt.

Darstellung der Komplexe V, VIa, VIb und VII

1.09 g (4.3 mmol) (–)-(R)-Phenylpropionsäure-1-phenylethylamid I, 0.82 g (4.3 mmol) Nickelocen II und 1.36 g (4.4 mmol) 1,1'-Dicarbomethoxynickelocen IV wurden in 100 ml Toluol 20 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf 30 ml eingengt und einer ersten Chromatographie an einer SiO_2 -Säule (80 cm \times 3 cm) unterzogen. Mit Toluol wurden zunächst die Ausgangsmaterialien in folgenden drei Zonen geringer Intensität eluiert: eine grüne Zone von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ II, eine gelborange Zone von Phenylpropionsäure-(R)-1-phenylethylamid I und eine grüne Zone von $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOCH}_3)_2$ IV bzw. $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{COOCH}_3)$. Dann folgte mit Toluol/Ether (20/1) die dunkelgrüne Hauptzone, die 2.7 g der Produkte V–VII enthielt.

Da auch bei einer zweiten Chromatographie an SiO_2 /Toluol keine Trennung zu sehen war, wurde die grüne Zone im Verhältnis 1/2/1 in drei Fraktionen geschnitten, die nach dem Einengen etwa 0.6, 1.2 bzw. 0.6 g Substanz ergaben, mit einer

deutlichen Anreicherung von V, VI bzw. VII. Die einzelnen Fraktionen wurden einer dritten Chromatographie an SiO_2 /Toluol unterworfen, bei der den jeweiligen Hauptprodukten V, VI oder VII vorauslaufende bzw. folgende Anteile anderer Produkte abgetrennt werden konnten.

Mit 0.5 g der gereinigten, die Diastereomeren VIa und VIb enthaltenden Mittelfraktion wurde eine präparative Flüssigkeitschromatographie an Merck-Lobar-Säulen Typ B mit dem Lösungsmittelgemisch Toluol/Ether (60/1) durchgeführt. Nach Durchlauf durch drei Säulen des beschriebenen Zweisäulensystems [15,16] hatten sich das vorauslaufende $(-)_546$ -Diastereomere VIa und das nachfolgende $(+)_546$ -Diastereomere VIb vollständig in zwei separate Zonen getrennt, von denen jede etwa 0.25 g VIa bzw. VIb enthielt.

Analyse von VI: Gef.: C, 62.72; H, 5.66. Mol.-Gew., 553 massenspektroskopisch, bezogen auf ^{58}Ni , $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NNi}_2\text{O}_3$ ber.: C, 62.76; H, 4.94%. Mol.-Gew., 554.95.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Brunner and W. Miehling, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 162; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 84.
- 2 A.J. Arce und A.J. Deeming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 1102.
- 3 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 65.
- 4 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 128; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 98.
- 5 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3243.
- 6 C.U. Pittman Jr., M.G. Richmond, M. Absi-Halabi, H. Beurich, F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 780.
- 7 G. Jaouen, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, B.G. Sayer und M.J. McGlinchey, *Organometallics*, 1 (1982) 225.
- 8 W.L. Gladfelter und G.L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2579.
- 9 D.M. Hoffman, R. Hoffmann und C.R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3858.
- 10 D.M. Hoffman und R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1471.
- 11 Literaturzusammenfassung: K.W. Barnett, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 139.
- 12 H. Brunner und W. Pieronczyk, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 86 (1977) 725.
- 13 W.P. Hart, D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1196.
- 14 Gerät Atlas CH5, 70 eV.
- 15 H. Brunner und J. Doppelberger, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 673.
- 16 H. Brunner und J. Doppelberger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 923.