

**Preliminary communication**

---

**OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE**

**LXXII\*. "MIXED-TYPE", "LOOSER-TYPE" UND "WINNER-TYPE"  
KONFORMATIONEN IN  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -BENZAMIDINATO-KOMPLEXEN  
MIT CHIRALEN SUBSTITUENTEN AM CHELATRING**

HENRI BRUNNER\* und GIUSEPPE AGRIFOGLIO

*Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400. Regensburg  
(F.R.G.)*

(Eingegangen den 18. September 1980)

**Summary**

The conformations "mixed-type", "looser-type", and "winner-type" are assigned to the 3 isomers I, IIa, and IIb of the  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -benzamidinato complexes with N-substituents (S)- and (R)-1-phenylethyl, respectively.

---

Eine Konformationsanalyse von Substituenten an viergliedrigen Chelatringen in  $\alpha$ -Stellung zu einer Metall/ $C_5H_5$ -Gruppierung hatte zur Formulierung folgender Regeln mit von 1 bis 3 abnehmender Bedeutung geführt:

1. Die C—H-Bindung liegt vom Metall weggerichtet in der Ligandenebene (geringste sterische Wechselwirkung mit Alkyl- oder Aryl-Substituenten in der Nachbarstellung).
2. Eine Aryl/ $MC_5H_5$ -Wechselwirkung führt zu einer schwachen Anziehung ( $\beta$ -Phenyleffekt).
3. Eine Alkyl/ $MC_5H_5$ -Wechselwirkung ergibt eine schwache Abstossung.

Mit Hilfe dieser Effekte lassen sich die Röntgenstrukturanalysen und die  $^1H$ -NMR-Spektren von  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -thioamidato- und -amidinato-Komplexen ebenso erklären, wie die Diastereomerenverhältnisse, die sich einstellen, wenn man die genannten Verbindungen bezüglich der Mo-Konfiguration epimerisiert [1—3]. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die drei möglichen Isomeren für die Kombination des  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Fragments mit dem Benzamidinato-Liganden, der an den N-Atomen chirale 1-Phenylethylreste  $R^* = CH(CH_3)(C_6H_5)$  trägt.

---

\*LXXI. Mitteilung: s. Lit. 9.



schliesst sich in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften eng an die bereits beschriebenen  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Amidinato-Komplexe an. Ihr  $^1H$ -NMR-Spektrum in Aceton- $d_6$  ist über der Formel in der unteren Hälfte von Schema 1 abgebildet. Die Lage des  $C_5H_5$ -Singulets mit  $\tau$  4.86 ist typisch für Verbindungen, in denen der  $C_5H_5$ -Rest durch den Anisotropieeffekt eines Phenylrings hochfeldverschoben ist, in Übereinstimmung mit der entsprechend den Regeln 1–3 formulierten Konformation I. Diese bevorzugte Konformation macht auch die beiden Dubletts bei  $\tau$  8.60 und 8.75 für die unterschiedlichen Methylgruppen verständlich ( $J(CH-CH_3)$  6.5–7.0 Hz). Die beiden sich überlagernden Quartetts der CH-Protonen liegen bei  $\tau$  5.58. Bei einer  $180^\circ$ -Rotation des Amidinat-Liganden bezüglich des  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Restes entsteht kein neues Isomer.

Obwohl die beiden Hälften des Amidinatrings gleiche Substituenten tragen, haben sie, wie in I gezeigt, verschiedene Konformationen, so dass auch das Mo-Atom zum Chiralitätszentrum wird. Tatsächlich ist die optische Aktivität von Komplex I, wie der Vergleich seines CD-Spektrums mit dem ähnlicher Verbindungen mit unsymmetrischen Amidinatliganden und demzufolge chiralen Metallatomen zeigt (Fig. 1), grössenordnungsmässig gleich wie die vergleichbarer Komplexe.

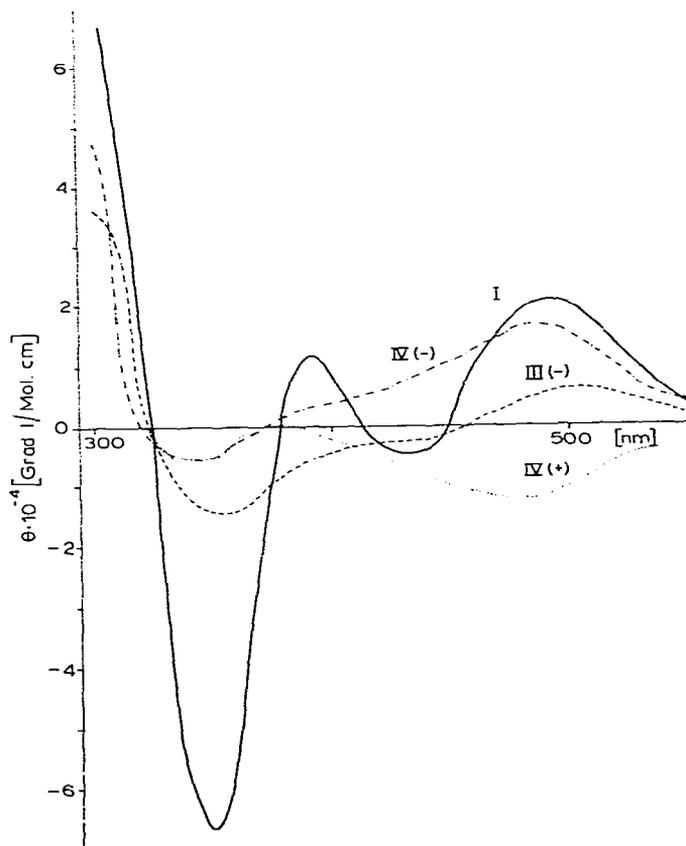
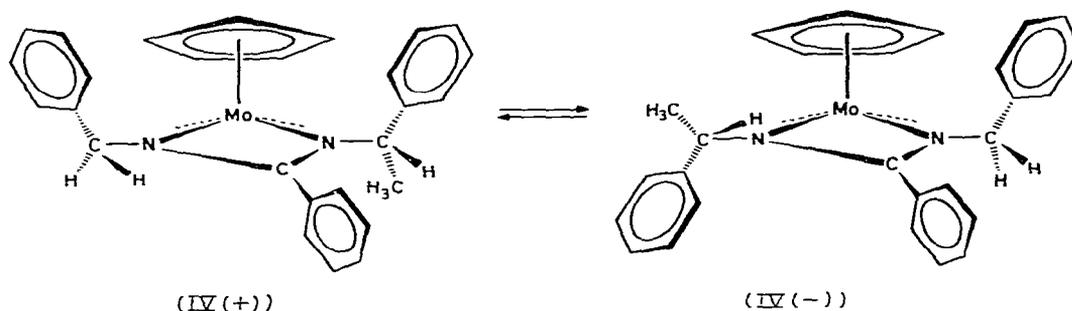


Fig. 1. CD-Spektren der Komplexe I, III(-), IV(+) und IV(-). Konzentration etwa  $10^{-3}$  mol/l in Toluol. Gerät Jasco J-40A.

Ersetzt man in Komplex I einen der beiden (*S*)-1-Phenylethylreste durch eine Isopropylgruppe, so kommt man zu Verbindung  $(-)_436-C_5H_5(CO)_2MoN-[CH(CH_3)_2]C(C_6H_5)NCH(CH_3)(C_6H_5)$  (III(-)), während Ersatz eines der beiden (*S*)-1-Phenylethylsubstituenten durch eine Benzylgruppe zu den Komplexen  $(+)_436-$  und  $(-)_436-C_5H_5(CO)_2MoN(CH_2C_6H_5)C(C_6H_5)NCH(CH_3)(C_6H_5)$  (IV(+)) und IV(-)) führt. Wie bereits berichtet [1–3], liegen die Komplexe IV(+)) und IV(-)), die sich in ihrer Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden, in den in Schema 2 dargestellten Vorzugskonformationen vor, IV(+)) in der "winner-type"-Konformation mit zwei Phenyl/MC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Wechselwirkungen und IV(-)) in der "mixed-type"-Konformation mit einer Phenyl/MC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und einer Methyl/MC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Wechselwirkung.



SCHEMA 2

Es wurde auch bereits darauf hingewiesen, dass die beiden positiven  $\beta$ -Phenyleffekte in der "winner-type"-Konformation das Isomer IV(+)) im Gleichgewicht gegenüber dem Isomer IV(-)) mit einer positiven Phenyl/MC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und einer negativen Methyl/MC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Wechselwirkung stabilisieren, was eine höhere Konzentration von IV(+)) gegenüber IV(-)) im Gleichgewicht IV(+))  $\rightleftharpoons$  IV(-)) zur Folge hat. Da die CD-Kurven von IV(+)) und IV(-)) in Lit. 2 irrtümlicherweise falsch beschriftet wurden, sind die beiden CD-Spektren nochmals in Fig. 1 wiedergegeben. Besonders auffallend ist dabei die grosse Ähnlichkeit der Kurvenzüge für die beiden "mixed-type"-Verbindungen I und IV(-)).

Man kann als Amidin-Liganden auch ein Benzamidin mit einem (*R*)- und einem (*S*)-konfigurierten 1-Phenylethylrest verwenden, darstellbar durch Umsetzung von  $N[(S)-(C_6H_5)(CH_3)HC]C(C_6H_5)Cl$  mit  $(R)-H_2NCH(CH_3)(C_6H_5)$  [4–6]. Bei der Reaktion mit  $C_5H_5(CO)_3MoCl$  sind zwei Isomere denkbar, IIa und IIb, von denen sich nach einmaliger Kristallisation der Reaktionsmischung IIb in 27% Ausbeute isolieren lässt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Aceton-*d*<sub>6</sub> von IIb enthält ein Hochfeld-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Singulett bei  $\tau$  5.48, ein CH<sub>3</sub>-Dublett bei  $\tau$  8.68 ( $J(CH-CH_3)$  6.5–7.0 Hz) und ein teilweise vom C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signal verdecktes CH-Quartett bei  $\tau$  5.55. Erhitzt man Aceton-*d*<sub>6</sub>-Lösungen von IIb drei Stunden auf 70°C, so isomerisiert IIb zu einem Gleichgewichtsgemisch von IIa/IIb 6/94. In der oberen Hälfte von Schema 1 sind IIa und IIb in ihren bevorzugten Konformationen sowie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ihres Gleichgewichtsgemisches in Aceton-*d*<sub>6</sub> abgebildet. Komplex IIa ist das Tieffeld-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Singulett bei  $\tau$  4.20 zuzuordnen; die übrigen Signale sind wegen des geringen Anteils von IIa am Gleichgewichtsgemisch nicht zu beobachten.

Sowohl IIa als auch IIb enthalten je eine Symmetrieebene, die die Amidinatliganden und die  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Fragmente halbieren. Das Mo-Atom ist daher in IIa und IIb im Gegensatz zu I kein Asymmetriezentrum, sondern ein Pseudoasymmetriezentrum, das je nach seiner Konfiguration zur Bildung von 2 optisch inaktiven Isomeren IIa und IIb führt. Während eine  $180^\circ$ -Rotation des Amidinatliganden bezüglich des  $C_5H_5(CO)_2Mo$ -Fragments, der intramolekulare Prozess, der für den Konfigurationswechsel am Mo-Atom in chiralen Verbindungen verantwortlich gemacht wird [7], I in sich selbst überführt, bedeutet eine Ligandenrotation um  $180^\circ$  in den Komplexen II die Isomerisierung von IIb nach IIa und umgekehrt.

Das Gleichgewichtsisomerenverhältnis IIa/IIb 6/94 (Aceton- $d_6$ ,  $70^\circ C$ ) bzw. 4/96 (Toluol- $d_8$ ,  $70^\circ C$ ) steht in Übereinstimmung mit den Regeln 1–3. In beiden Isomeren liegen die C–H-Bindungen aller 1-Phenylethylreste entsprechend Regel 1 in der Ligandenebene. Für Isomer IIb ergeben sich damit zwei Phenyl/ $MC_5H_5$ -Anziehungen, für IIa dagegen zwei Methyl/ $MC_5H_5$ -Abstossungen. Diese beiden Effekte erklären daher das extreme Gleichgewichtsverhältnis IIa/IIb.

Auch die Lage der  $C_5H_5$ -Signale von IIa und IIb mit einer Differenz der chemischen Verschiebungen von 1.3 ppm ist in voller Übereinstimmung mit den entsprechend den Regeln 1–3 in Schema 1 abgebildeten Vorzugskonformationen. Während für IIb zwei Phenyl/ $MC_5H_5$ -Wechselwirkungen das  $C_5H_5$ -Signal nach höherem Feld verschieben, ist in IIa keine Phenyl/ $MC_5H_5$ -Wechselwirkung vorhanden, entsprechend erscheint das  $C_5H_5$ -Signal bei tiefem Feld. Die maßstabsgetreue Gegenüberstellung in Schema 1 zeigt besonders deutlich die Abhängigkeit der Lage der  $C_5H_5$ -Signale von den Phenyl/ $MC_5H_5$ -Wechselwirkungen: Tieffeld- $C_5H_5$ -Signal im "looser-type" IIa ohne Phenyl/ $MC_5H_5$ -Effekt, Hochfeld- $C_5H_5$ -Signal im "winner-type" IIb mit zwei Phenyl/ $MC_5H_5$ -Wechselwirkungen und mittlere Lage des  $C_5H_5$ -Signals im "mixed-type" I mit einem Phenyl/ $MC_5H_5$ -Effekt.

Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der  $C_5H_5$ -Signale in den  $^1H$ -NMR-Spektren von I, IIa und IIb im Lösungsmittel Toluol- $d_8$  sind, wie im Experimentellen Teil zusammengefasst, dem Lösungsmittel Aceton- $d_6$  völlig analog.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von I bestätigt die vorgeschlagene "mixed-type"-Konformation auch für den festen Zustand [8].

## Experimenteller Teil

*Darstellung von I und IIb:* wie beschrieben [2].

*Charakterisierung von I:* Schmelzpunkt  $164^\circ C$ . Optische Drehung:  $[\alpha]_{436}^{20} -1965^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} +3430^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} +1430^\circ$  (2.8 mg/ml; Aceton).  $^1H$ -NMR-Spektrum (Toluol- $d_8$ ):  $C_6H_5$   $^m 3.00$ ;  $C_5H_5$   $^{15} 2.26$ ;  $CH$   $^m 5.67$ ;  $CH_3$   $^{28} 2.57$  und  $^{28} 2.86 \tau$  ( $J(CH-CH_3)$  6.5–7 Hz). Analysenwerte: Gef.: C, 66.15; H, 5.26; N, 5.09.  $C_{30}H_{28}MoN_2O_2$  ber.: C, 66.17; H, 5.18; N, 5.14%; Molgew. 544.9.

*Charakterisierung von IIb:* Schmelzpunkt  $155^\circ C$ .  $^1H$ -NMR-Spektrum (Toluol- $d_8$ ):  $C_6H_5$   $^m 2.92$ ;  $C_5H_5$   $^{15} 2.65$ ;  $CH$   $^m 5.60$ ;  $CH_3$   $^{28} 2.59 \tau$  ( $J(CH-CH_3)$  6.5–7 Hz). Analysenwerte: Gef.: C, 66.16; H, 5.15; N, 5.37.  $C_{30}H_{28}MoN_2O_2$  ber.: C, 66.17; H, 5.18; N, 5.14%; Molgew. 544.9.

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. y H. de la U. C. V. Caracas, Venezuela, für ein Stipendium für G.A.

### Literatur

- 1 H. Brunner, G. Agrifoglio, I. Bernal und M.W. Creswick, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 645; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 19 (1980) 641.
- 2 H. Brunner, J. Lukassek und G. Agrifoglio, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 63.
- 3 I. Bernal, M. Creswick, H. Brunner und G. Agrifoglio, *J. Organometal. Chem.*, 198 (1980) C4.
- 4 J. v. Braun und W. Pinkernelle, *Chem. Ber.*, 67 (1934) 1218.
- 5 A.C. Hontz und E.C. Wagner, *Org. Synth.*, 31 (1951) 48.
- 6 H. Brunner und J. Wachter, *J. Chem. Res. (S)*, (1978) 137; *(M)*, (1978) 1801.
- 7 H. Brunner, *Advan. Organometal. Chem.*, 18 (1980) 151.
- 8 I. Bernal, persönliche Mitteilung.
- 9 H. Brunner und D.K. Rastogi, *Bull. Soc. Chim. Belges*, im Druck.