

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.

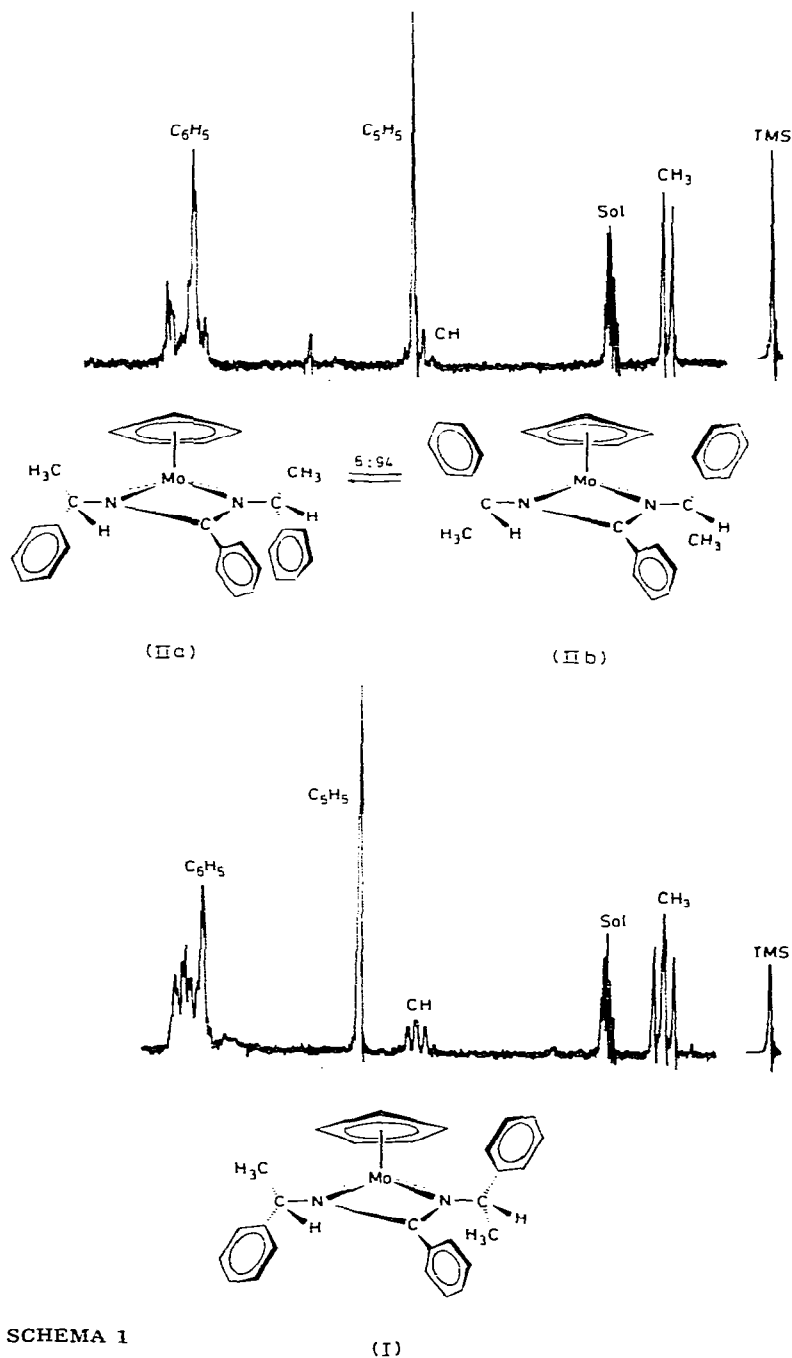
Eine Konformationsanalyse von Substituenten an viergliedrigen Chelatringen in α -Stellung zu einer Metall/ C_5H_5 -Gruppierung hatte zur Formulierung folgender Regeln mit von 1 bis 3 abnehmender Bedeutung geführt:

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 (β -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.

Verwendet man als Ligand das Amidin $\text{HN}(\text{R}^*)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{R}^*)$, mit zwei (*S*)-konfigurierten 1-Phenylethylresten, dargestellt aus *N*[(*S*)-1-Phenylethyl]-benzimid-chlorid und (*S*)- $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ [4–6], so erhält man bei der Umsetzung mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$, wie für die Synthese anderer Amidinat-Komplexe beschrieben [2], Komplex I in 30% Ausbeute. Die Verbindung



SCHEMA 1

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 τ 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 τ 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 τ 5.58. Bei einer 180° -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.

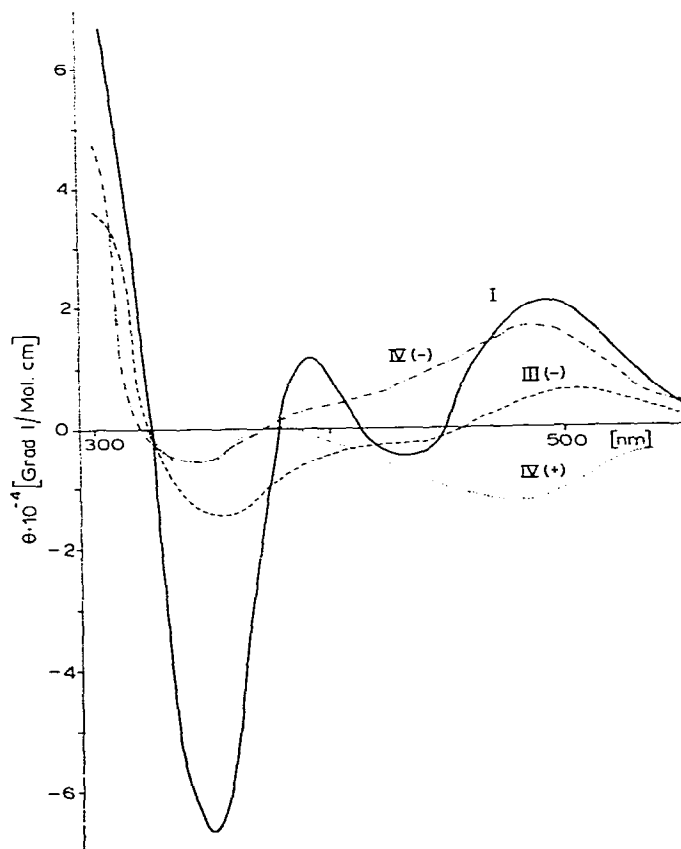
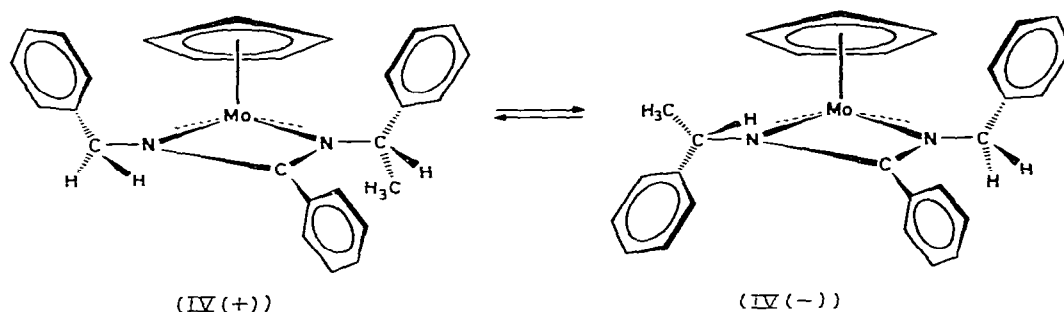


Fig. 1. CD-Spektren der Komplexe I, III(-), IV(+) und IV(-). Konzentration etwa 10^{-3} mol/l in Toluol. Gerät Jasco J-40A.

Ersetzt man in Komplex I einen der beiden (*S*)-1-Phenylethylreste durch eine Isopropylgruppe, so kommt man zu Verbindung $(-)_{436}\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoN-}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (III(-)), während Ersatz eines der beiden (*S*)-1-Phenylethylsubstituenten durch eine Benzylgruppe zu den Komplexen $(+)_{436}\text{-}$ und $(-)_{436}\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (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/MC₅H₅-Wechselwirkungen und IV(-)) in der "mixed-type"-Konformation mit einer Phenyl/MC₅H₅- und einer Methyl/MC₅H₅-Wechselwirkung.



SCHEMA 2

Es wurde auch bereits darauf hingewiesen, dass die beiden positiven β -Phenyleffekte in der "winner-type"-Konformation das Isomer IV(+)) im Gleichgewicht gegenüber dem Isomer IV(-)) mit einer positiven Phenyl/MC₅H₅ und einer negativen Methyl/MC₅H₅-Wechselwirkung stabilisieren, was eine höhere Konzentration von IV(+)) gegenüber IV(-)) im Gleichgewicht $\text{IV(+))} \rightleftharpoons \text{IV(-)}$ 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 $\text{N}[(\text{S})\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{HC}]\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ mit $(\text{R})\text{-H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ [4–6]. Bei der Reaktion mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$ sind zwei Isomere denkbar, IIa und IIb, von denen sich nach einmaliger Kristallisation der Reaktionsmischung IIb in 27% Ausbeute isolieren lässt.

Das ¹H-NMR-Spektrum in Aceton-*d*₆ von IIb enthält ein Hochfeld-C₅H₅-Singulett bei τ 5.48, ein CH₃-Dublett bei τ 8.68 ($J(\text{CH}-\text{CH}_3)$ 6.5–7.0 Hz) und ein teilweise vom C₅H₅-Signal verdecktes CH-Quartett bei τ 5.55. Erhitzt man Aceton-*d*₆-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 ¹H-NMR-Spektrum ihres Gleichgewichtsgemisches in Aceton-*d*₆ abgebildet. Komplex IIa ist das Tieffeld-C₅H₅-Singulett bei τ 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° -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° 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 $^{15} 2.6$; CH $^m 5.67$; CH_3 $^{28} 5.57$ und $^{28} 8.86 \tau$ ($J(CH-CH_3)$ 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 $^{15} 5.65$; CH $^m 5.60$; CH_3 $^{28} 5.59 \tau$ ($J(CH-CH_3)$ 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.