

Stereochemie von Metallocenen, 43. Mitt.¹:

Torsionsisomere Biphenyl-tricarbonylchrom-Komplexe:
Darstellung, Konformationsanalyse und Kinetik der Inter-
konversion

Otmar Hofer, Karl Schlögl* und Richard Schölm

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 20. September 1978. Angenommen 3. Oktober 1978)

Stereochemistry of Metallocenes, 43. Torsionalisomeric Biphenyl Tricarbonylchromium Complexes: Synthesis, Conformational Analysis and Kinetics of Interconversion

Complexation of methyl 3-nitro-2-(*o*-tolyl)-benzoate (**2**, an *o*-trisubstituted biphenyl) with hexacarbonyl chromium gave the isomeric Cr(CO)₃ complexes **3** and **4** both existing as two torsional isomers **a** and **b**, as seen by nmr. For the main product **3** the preferred conformations of the two torsional isomers **a** and **b** were deduced by the lanthanide induced shift (LIS) technique. The activation energy for the interconversion process could be determined from kinetic measurements and especially from ¹H-nmr coalescence temperature of the methyl signals. The barrier of 91 ± 1.5 kJ/mol (21.7 ± 0.3 kcal/mol) in **3** reflects the interaction of the *o*-H-atom of the benzene ring passing the Cr(CO)₃ moiety of the benchrotrene ring during the interconversion.

A partial optical resolution of **3** was achieved by asymmetric reduction with a chiral lithium-aluminium hydride yielding (+)-**3** with $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$ (benzene) and the levorotatory alcohol (—)-**7**.

(*Keywords: Conformational analysis; Lanthanide induced shift; NMR, coalescence; Optical activity; Rotational barrier*)

Einleitung

Das Prinzip der Verwendung von Tricarbonylchrom als — leicht einzuführende und wieder abspaltbare — „stereoselektive Schutzgruppe“ zur schonenden Darstellung optisch aktiver Benzolderivate ist bisher mit Erfolg zur Synthese chiraler Indanone und Indanole² bzw. Tetralone und Tetralole² und 2,2'-Spirobiindane³ herangezogen worden.

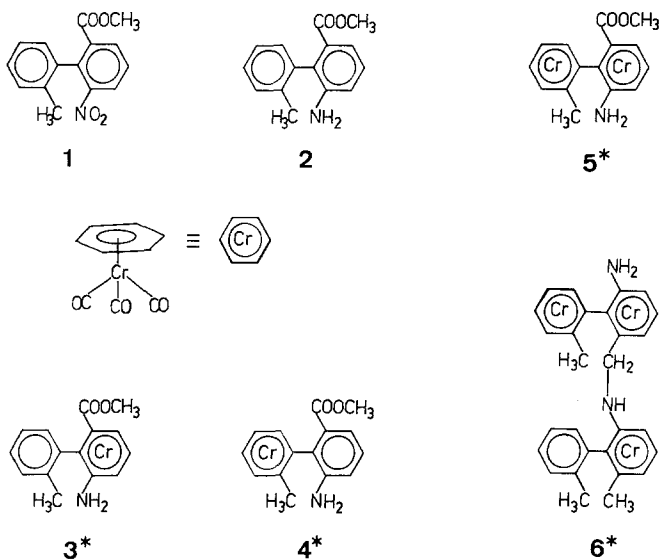
Offensichtlich sollte dieses Prinzip der Umwandlung von Enantiomergemischen in trennbare, diastereomere Benschrotene durch vorübergehende Komplexierung auch den Zugang zu sonst nicht oder nur schwer erhältlichen — weil optisch labilen — atropisomeren Biphenylen ermöglichen.

In der vorliegenden Arbeit soll über erste Ergebnisse der Synthese von Tricarbonylchrom-Komplexen *ortho*-trisubstituierter Biphenyle sowie ihre stereochemische Untersuchung berichtet werden.

Die Kenntnis der bevorzugten Konfiguration und Konformation der Torsionsisomeren solcher Komplexe ist ja eine notwendige Voraussetzung für weitere Studien, vor allem die geplante Racematspaltung der Komplexe, Darstellung der optisch aktiven Biphenyle durch schonende Entkomplexierung (bei tiefer Temp.) und das Studium ihrer chiroptischen Eigenschaften.

Darstellung isomerer Biphenyl-tricarbonylchrom-Komplexe

Bei der (gemischten) *Ullmann-Kupplung*⁴ von 2-Brom-3-nitrobenzoesäuremethylester⁵ mit *o*-Jodtoluol in äquimolaren Mengen entstand 90% 6,6'-Dinitro-diphensäuremethylester, während das gewünschte unsymmetrische Produkt **1** nur mit etwa 10% Ausb. anfiel.



* Von den mit einem * bezeichneten Verbindungen **3—9** ist jeweils nur eines der möglichen Stereoisomeren gezeigt. Für die Torsionsisomeren von **3** (a und b) vgl. Abb. 2.

Erst bei Verwendung eines großen molaren Überschusses von Jodtoluol wurde **1** mit befriedigenden Ausbeuten (50 %) erhalten; überdies kann unumgesetzter Bromester neuerlich zu **1** umgesetzt werden. Nach Trennung der Mischung (durch Destillation) wurde die Nitroverbindung **1** katalytisch zum Amin **2** reduziert.

Komplexierung von **2** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Di-*n*-butylether-Heptan lieferte bevorzugt den Monokomplex **3** (50 %), während das isomere **4** sowie der Bis-Komplex **5** nur in geringen Mengen (1 bzw. 2 %) entstanden.

Zusätzlich konnten noch zwei bemerkenswerte Nebenprodukte isoliert werden: Toluol-tricarbonylchrom (Methylbenchrotren), dessen Bildung derzeit näher untersucht wird [zur Entstehung isomerer Dimethylbenchrotrene bei der Umsetzung von Fluorenon-ethylenketal mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Di-*n*-butylether vgl.¹], sowie der Tris-Komplex **6**, dessen Struktur durch Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig geklärt werden konnte.

Beispiele für Reduktionen zu Kohlenwasserstoffen im Medium Dibutylether/ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sind bekannt^{1,6}: Im vorliegenden Fall erfolgt offensichtlich nach intermolekularer Säureamidbildung Reduktion sowohl der Amid- als auch der Estergruppe (zu $-\text{CH}_2\text{NH}-$ bzw. CH_3).

Im Gegensatz zur glatt und mit befriedigenden Ausbeuten verlaufenden Komplexierung von **2** (zu **3**) konnten von **1** keine Tricarbonylchrom-Komplexe in nennenswerten Mengen erhalten werden. (An solchen Produkten hätten ähnliche Untersuchungen wie an **3** ausgeführt werden sollen.) Es entstanden lediglich Spuren (~1 %) eines nicht näher identifizierten Mono- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexes, während sich die Hauptmenge bereits nach etwa 5 Stunden — wahrscheinlich wegen der oxidierenden Wirkung der Nitrogruppe — zersetzt hatte.

¹H-NMR-Spektren der Liganden und Komplexe **2**, **3** und **4**

Die NMR-Spektren der genannten Verbindungen weisen einige Besonderheiten auf: Die Form des Aromatenmultipletts von **2** ist sehr stark lösungsmittelabhängig. In CDCl_3 und Aceton-*d*₆ tritt bei etwa 7 ppm ein nicht weiter analysiertes Multiplett der 7 Aromatenprotonen auf, während sich in Benzol-*d*₆ deutlich der AB-Teil zweier „Randprotonen“ erkennen läßt. Noch deutlicher ist diese Lösungsmittelabhängigkeit bei **3**, **4** und **5**: Neben unterschiedlichen chemischen Verschiebungen fast aller Protonen erfolgt hier eine Aufspaltung des Methyl- und des Methoxycarbonyl-Signals.

Wegen der verfügbaren Substanzmengen und der guten Löslichkeit in Benzol- und Aceton-*d*₆ wurde das Hauptprodukt **3** am ausführlichsten untersucht: Die angegebene Struktur konnte jedoch durch Auswertung der Intensitätsverhältnisse Benzol-: Benchrotren-protonen aus den einfachen ¹H-NMR-Spektren (in den erwähnten Lösungsmitteln) nicht abgeleitet werden. Erst die Dehnung des Benchrotrenprotonen-Bereiches mit $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ -Verschiebungsreagens ermöglichte eine exakte Analyse dieses AMX-Systems.

Strukturen von **3** und **4**

Alle bisher erwähnten NMR-Daten sprachen dafür, daß bei **3** und **4** je zwei (Stereo)isomere vorliegen, während **5** eine Mischung aus mehreren Formen darstellt. Diese Annahme wurde für **3** durch die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren bewiesen:

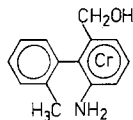
Diese Spektren zeigten unterschiedliche Integrationsverhältnisse (vor allem im Bereich der Methyl-protonen), was prinzipiell mit zwei Arten der Isomerie zu vereinbaren wäre: Entweder Torsions(Atrop)isomerie oder Stellungsisomerie mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den beiden Benzolringen von **6** (also $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{4}$). Für letzteren Fall wäre aber eine reversible, intramolekulare Wanderung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe zu fordern. Diese sehr unwahrscheinliche Annahme (vgl. hierzu auch¹) konnte nicht nur auf Grund der Stabilitäten der getrennt isolierten Isomeren **3** und **4** in Lösung, sondern auch durch folgendes Experiment ausgeschlossen werden:

Asymmetrische Reduktion von **3** mit einem chiralen LiAlH_4 -Reagens [in dem LiAlH_4 primär mit (—)-*N*-Methylephedrin und 3,5-Dimethylphenol komplexiert wird]⁷ ergab nach 60proz. Umsetzung optisch aktiven Alkohol **7** mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 6,4^\circ$ (Benzol) sowie rechtsdrehendes Ausgangsprodukt (+)-**3** mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 30^\circ$ (Benzol).

Das erwähnte Reagens⁷ war bisher zur asymmetrischen Reduktion⁷ und kinetischen Racematspaltung von Ketonen¹ mit zum Teil recht hohen optischen Ausbeuten eingesetzt worden, jedoch u. W. noch nicht zur Reduktion von Estern.

Die niederen Drehwerte von **7** und **3** lassen allerdings auf eher geringe enantiomere Reinheiten schließen. Versuche zur Bestimmung des enantiomeren Überschusses mit Hilfe von chiralen Verschiebungsreagenzien scheiterten bisher.

Die Drehung einer Lösung von (+)-**3** bleibt bei Raumtemp. über einen Monat unverändert; es kann daher eine intramolekulare Wanderung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$, also eine Isomerisierung von **3** zu **4**, ausgeschlossen werden; vor allem aber auch auf Grund der Tatsache, daß in dieser Lösung kein **4** (etwa durch DC) nachweisbar ist. Damit handelt es sich bei den im NMR-Spektrum von **3** auftretenden Isomeren um *Torsionsisomere*.



7*

Thermodynamik des Gleichgewichts und Kinetik der Isomerisierung von **3**

Die beiden Rotameren von **3** liegen nach den NMR-Spektren in Benzol bei 22 °C im Verhältnis von 86:14 vor, das sich bei 4 °C auf 88:12 und bei 61 °C (thermostatiert in CHCl₃) auf 82:18 verschiebt. Diese Werte sind mit Fehlern von ± 2% behaftet, die sich aus den Fehlergrenzen der Integration ergeben. (Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens 6 Integrationen.)

Aus diesen Gleichgewichtswerten wurden für jede Temperatur die freien Standard-Reaktionsenthalpien und die Gleichgewichtskonstanten berechnet. Sie sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts bei der Isomerisierung von **3***

<i>T/°C</i>	<i>K_c</i>	<i>G°/kJ mol⁻¹</i>
4	0,14	4,56 ± 0,3
22	0,16	4,52 ± 0,3
61	0,22	4,23 ± 0,3

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter wurden während der Isomerisierung (also der neuerlichen Einstellung des Gleichgewichtes nach Temperaturänderung) laufend Proben entnommen und vermessen: **3** wurde in Benzol-Petrolether (1:2) heiß gelöst, die Lösung 12 h bei 4 °C aufbewahrt und die dabei anfallenden Kristalle in Benzol-*d*₆ gelöst; ein sofort aufgenommenes NMR-Spektren ergab ein Isomerenverhältnis von 88:12. Die gelöste Probe wurde dann bei 22° thermostatiert, wobei sich mit einer Halbwertszeit von 3,5 h (Geschwindigkeitskonstante $k = 5,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ein neuer Gleichgewichtswert (85:15) einstellte. Bei der Isomerisierung handelt es sich, wie aus der Zeitabhängigkeit der Konzentration hervorgeht, um eine Reaktion 1. Ordnung. Für die Isomerisierung bei 61° (siedendes CHCl₃) beträgt die Halbwertszeit 5 min ($k = 2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten läßt sich die Aktivierungsenergie zu $80 \pm 13 \text{ kJ/mol}$ ($19 \pm 3 \text{ kcal/mol}$) abschätzen. Die ziemlich hohe Fehlergrenze ist vor allem durch die Integrationsfehler (NMR), zum Teil aber auch durch Fehler bei Temperatur und Zeit bedingt (Probenentnahme und Messung).

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Isomerisierung von **3** war die Koaleszenztemperatur besser geeignet; so wurden auch Rotationsbarrieren für Cr(CO)₃-Komplexe von Diarylmethanen bestimmt^{8a}. Dazu wurden die NMR-Spektren einer Lösung von **3** in *p*-

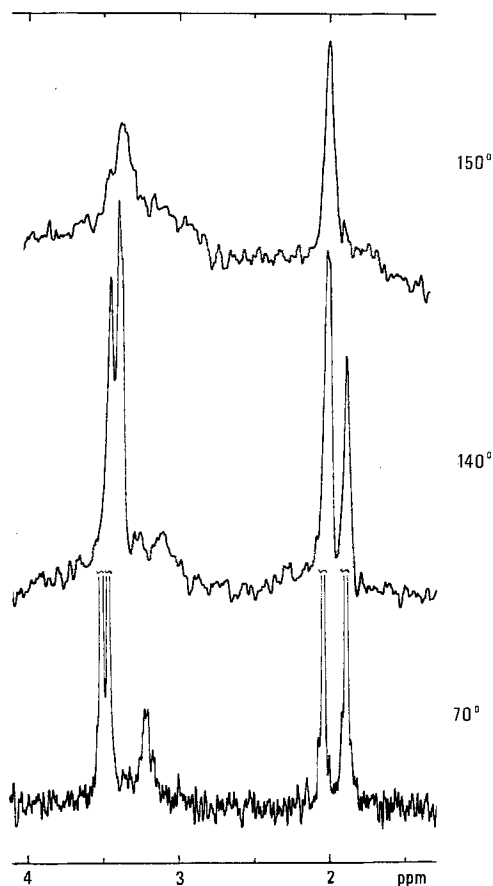


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von **3** (100 MHz)

Dichlorbenzol bei steigenden Temperaturen aufgenommen. Bei 70 °C beträgt das Isomerenverhältnis 50:50; bei 140 °C lassen sich noch die Methyl- und Methoxycarbonylsignale der beiden Isomeren getrennt erkennen. Die Abstände der Signale betragen für CH₃ bei 70 °C 15 Hz und bei 140 °C 13 Hz. Bei 150 °C sind beide Signale bereits zu einem breiten Singulett verschmolzen (vgl. Abb. 1). Die Koaleszenztemperatur beträgt 147 ± 3 °C. Nach einer Näherungsformel^{8b} ergibt sich auf Basis des Methylsignals eine Aktivierungsenergie $E_a = 91 \pm 1,5$ kJ/mol ($21,7 \pm 0,3$ kcal/mol), die mit der aus den kinetischen Messungen erhaltenen (80 ± 13 kJ/mol) gut übereinstimmt.

Konformationsanalyse von **3** mit Hilfe der LIS-Methode

Von **3** sind prinzipiell vier Konformere **a**—**d** (mit einem Energieminimum) möglich, die sich aus den Rotationsbarrieren beim Vorbeidrehen der vier *o*-Substituenten aneinander (beide aromatischen Ringe jeweils in *einer* Ebene) bzw. von H und CH₃ an der Cr(CO)₃-Gruppe (mit den beiden Ringen senkrecht zueinander) ergeben. Sie sind in Abb. 2 schematisch dargestellt.

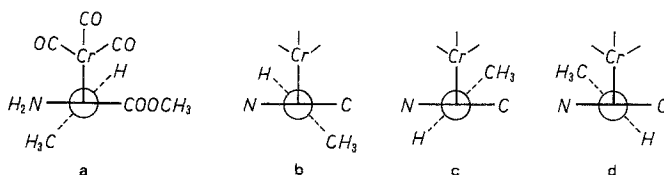


Abb. 2. Schematische Darstellung der möglichen Torsionsisomeren von **3**

Demgegenüber findet man im NMR-Spektrum von **3** nur *zwei* CH₃-Signale (vgl. Tab. 1); ein zufälliges Zusammenfallen kann ausgeschlossen werden, da auch bei Zugabe von Verschiebungsreagens die beiden scharfen Singulets erhalten bleiben. Daneben liegen auch nur zwei Methoxycarbonyl- und zwei Amino-Signale vor.

Inspektion eines Molekülmodells von **3** zeigt, daß die Konformeren (Rotationsisomeren) **c** und **d** wegen starker „nonbonded interactions“ [mit CH₃ zwischen Cr(CO)₃ und COOCH₃ in **c** bzw. zwischen Cr(CO)₃ und NH₂ in **d**] gegenüber **a** und **b** energetisch stark benachteiligt sein sollten.

Zur Klärung der bevorzugten Konformation(en) haben wir die Methode der Lanthanid-induzierten Verschiebung (LIS) herangezogen⁹. In **3** liegen drei verschiedene Substituenten Cr(CO)₃, COOCH₃ und NH₂ vor, die *a priori* alle befähigt sein könnten, mit dem Verschiebungsreagens zu koordinieren; es mußten daher zunächst Vorversuche an geeigneten Modellsubstanzen unternommen werden.

1. LIS von Benchrotrenderivaten **8** und **9**

Diesbezügliche Untersuchungen wurden u. W. noch nicht ausgeführt. Zur Feststellung des Ausmaßes, in welchem Cr(CO)₃ die LIS-Daten beeinflusst, bestimmten wir für *o*-Toluidin, *o*-Methylbenzoesäuremethylester und ihre Cr(CO)₃-Komplexe **8** und **9** die durch Eu(*dpm*)₃ induzierten Verschiebungen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Für die Benchrotrene **8** und **9** sind die für die 1:1-Komplexe extrapolierten LIS-Werte kleiner als jene für die Liganden. Dies spiegelt

Tabelle 2. ^1H -LIS-Daten von *o*-Toluidin, *o*-Methylbenzoesäuremethylester, ihren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen **8** und **9** sowie der Biphenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **3a** und **3b** (in Benzol, extrapoliert auf $L_0:S_0 = 1:1$)^a

Verb.	LIS [Gem. (Ber.) Hz] der Protonen an						Ber. Eu(III)-Posit. ^b		
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	$d[\text{Å}]$	$\rho[^\circ]$	$\varphi[^\circ]$
<i>o</i> -Toluidin	NH ₂	CH ₃							
	16 000	750	280	280	372	1254	2,75	55	79
	—	(752)	(289)	(261)	(374)	(1253)		(1,37%)	
8	NH ₂	CH ₃							
	3 100	354	100	100	156	516	3,1	60	75
	—	(354)	(112)	(103)	(157)	(512)		(1,99%)	
<i>o</i> -Methyl-benzoe-säuremethylester	COOCH ₃	CH ₃							
	588	498	144	144	144	516	3,95	65	82
	—	(493)	(152)	(118)	(168)	(516)		(4,9%)	
9	COOCH ₃	CH ₃							
	504	402	120	90	120	450	3,95	70	88
	—	(401)	(120)	(85)	(124)	(451)		(1,05%)	
3a^c	COOCH ₃		NH ₂						
	242	—	152	53	38	308			
	—		—	(45)	(37)	(306)	3,85	70	56
		CH ₃						(4,5%)	
	—	86	38	38	57	120			
		(93)	(33)	(41)	(65)	(123)			
3b^d	COOCH ₃		NH ₂						
	48	—	16	12	10	54			
	—		—	(9)	(7,5)	(61)	3,85	70	56
		CH ₃						(12,5%)	
	—	11	—	—	—	30			
		(10)				(29)			

^a Falls kein ber. Wert angegeben ist, wurde dieser LIS-Wert zur Berechnung der Eu(III)-Position nicht herangezogen; bei Methyl wurde für die drei H-Atome eine mittlere Position angenommen.

^b d = Distanz („Bindungslänge“) Eu(III) ··· N(Amin) bzw. C (Ester-CO); ρ = Supplement zum Winkel C(Aryl)—N bzw. C—Eu(III), $180^\circ - \rho$ ist der „Bindungswinkel“; φ = „Torsionswinkel“, also jener Winkel, um den Eu(III) aus der Aromatenebene herausgedreht ist. Bei **8** und **9** (sowie den zugehörigen Liganden) steht Eu(III) *anti* zu 2-Methyl, bei **3** *anti* zu 2-(*o*-Tolyl).

^c Bei 80° Torsion: CH₃ *anti* zu Cr(CO)₃ und *syn* zu NH₂.

^d Bei 100° Torsion (vgl. Abb. 3): das entspricht 80° Torsion aus der planaren Struktur, wobei CH₃ *anti* zu Cr(CO)₃ und *syn* zu COOCH₃ angeordnet ist.

die zu erwartenden geringeren Basizitäten der funktionellen Gruppen in den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen gegenüber den freien Liganden wider. Dieser Effekt ist im Amin stärker ausgeprägt: die LIS-Werte sind bei **8** um den Faktor $2,5 \pm 0,5$ kleiner als im Ligand, beim Ester **9** nur um $1,2 \pm 0,1$. Aus der geringeren Änderung der relativen LIS-Werte bei den Estern



folgt, daß die mittlere Lanthanidenposition im Benzoat und im Benchrotren **9** gleich sein muß; daher hat beim Ester die Komplexierung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ *keinerlei* Effekt auf das Resultat einer LIS-Simulierung, da ja in eine solche Rechnung nur die relativen LIS-Werte einer Verbindung eingehen.

Die große Schwankung des Faktors bei den LIS-Daten von Toluidin und **8** (um $\pm 0,5$) zeigt, daß hier die mittlere Lanthanidenposition durch die Komplexierung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ geändert wird. Eine teilweise Komplexierung durch $\text{Eu}(\text{III})$ an den CO-Gruppen am Chrom ist auszuschließen: z. B. zeigt Benzol-tricarbonylchrom auch bei hoher $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ -Konzentration keinerlei Lanthanid-induzierte Verschiebung des Aromatensignals.

Die Simulierung der Daten zeigt, daß die Lanthanidenposition in **8** sich gegenüber Toluidin hauptsächlich in einer Vergrößerung der Distanz zum Stickstoff, nämlich von 2,75 auf 3,1 Å in **8**, unterscheidet. Das Koordinationszentrum (Stickstoff) liegt so nahe bei $\text{Cr}(\text{CO})_3$, daß sich sterische und elektronische Einflüsse bei der Aminogruppe viel stärker auswirken als bei der Esterfunktion. Die *R*-Faktoren sind durchwegs gut (< 5%), für die beiden freien Liganden sowie für **9** ausgezeichnet.

Zur rechnerischen Simulierung der LIS wurde das Programm PDIGM¹⁰ herangezogen. Es wird dabei die Geometrie des jeweils untersuchten Moleküls in kartesischen Koordinaten eingegeben (wofür das Programm COORD* zur Umrechnung der internen kartesischen Koordination verwendet wurde); dabei liegt das Koordinationszentrum im Nullpunkt des Koordinatensystems. Nun werden alle möglichen Lanthanidenpositionen variiert, und die Übereinstimmung von gerechneten (*McConnell-Robertson-Beziehung*)¹¹ und beobachteten LIS für jede dieser Substrat-Eu(III)-Komplexgeometrien wird durch den *R*-Faktor¹² angezeigt. Im Falle einer Konformationsanalyse sucht man jene Kombination Substratgeometrie—Lanthanidposition, die den kleinsten *R*-Faktor (also die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und

* QCPE-Programm Nr. 136.

Experiment) aufweist. Die Lanthanidposition wird üblicherweise in Polarkoordinaten angegeben, da diese den chemischen (internen) Bindungsparametern nahekommen (vgl. Tab. 2).

Eine Estergruppe als Koordinationszentrum bietet ein besonderes Problem. Die Position des CO-Sauerstoffs ist wegen der freien Drehbarkeit unbekannt, für die Rechnung wird daher der CO-Kohlenstoff als formales Koordinationszentrum angenommen¹³. Da zur Eu...O-Distanz (üblicherweise $3 \pm 0,3 \text{ \AA}$) noch die C=O-Bindungslänge dazukommt, liegt der Abstand Eu... (O=C) im Bereich von 4 Å. Für *o*-Methylbenzoesäuremethylester, seinen Komplex **9** und das Biphenylderivat **3** wurden 3,85—3,95 Å gefunden. Die Berechtigung für diese Vorgangsweise zur Beschreibung der Koordination am Ester-Carbonyl zeigt sich auch in der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen LIS-Werten für **9**. Hier sind die experimentellen Werte besonders genau bestimmbar, da die aromatischen Protonen sowohl im Grundspektrum als auch nach Zusatz von Eu(*dpm*)₃ keine Signalüberlagerungen aufweisen, die zu Ungenauigkeiten der LIS-Daten führen — wie dies besonders beim unkomplexierten Benzoesäureester der Fall ist, wo drei Signale in eine Gruppe zusammenfallen (vgl. Tab. 2). Der Genauigkeit der experimentellen LIS entspricht auch die adäquate Simulierung der Koordination von Eu(III) am Ester, wie der berechnete *R*-Faktor von 1,05 % zeigt.

2. LIS des Biphenyl-Komplexes **3**

Bei den LIS-Daten von **3** (Tab. 2) fällt zunächst der niedrige Wert für die beiden Aminprotonen auf: 16 000 Hz im Toluidin, 3100 Hz im Cr(CO)₃-Komplex **8** und 152 Hz bei **3**. Demgegenüber ergibt ein Vergleich der Estermethylgruppe in der entsprechenden Reihe Methylbenzonat — **9** — **3** die Werte 588, 504 und 242 Hz, also einen viel geringeren Abfall der Koordinationsfähigkeit. Man kann zwar den Kontaktanteil bei den betreffenden Protonen nur schwer abschätzen⁹, und somit ist ein direkter Vergleich der Werte problematisch. Die Verminderung des LIS-Wertes von **8** auf den Wert des tris-*ortho*-substituierten Biphenylkomplexes **3** um den Faktor ~20 (gegenüber 2,4 für die Estermethylgruppe) zeigt jedoch deutlich, daß in **3** die Esterfunktion die stark bevorzugte Koordinationsstelle ist.

Oben wurde anhand der Modellverbindungen gezeigt, daß NH₂ von der Cr(CO)₃-Komplexierung elektronisch und sterisch viel stärker als die Estergruppe betroffen ist; im Biphenylderivat **3** beeinflusst die sterische *o*—*o'*-Wechselwirkung offensichtlich die Aminogruppe wieder deutlich stärker als die Esterfunktion, die ja doch um eine C—C-Einfachbindung vom abschirmenden *ortho*-Substituenten am 2. Ring (H, CH₃) weiter entfernt ist als NH₂.

Unter Berücksichtigung aller Voraussetzungen — wie Nichtkomplexierung am $\text{Cr}(\text{CO})_3$, stark vorherrschende Koordination am Ester-CO und Zulässigkeit der Simulierung der Koordination am Ester mit dem Carbonyl-C als formalem Koordinationszentrum — zeigt sich, daß **3** ein besonders günstiger Fall für die Konformationsanalyse mittels der LIS-Methode ist⁹. Zwei starre Einheiten, von denen eine die Koordinationsstelle trägt, sind über eine Einfachbindung miteinander verknüpft, deren Torsionswinkel unbekannt ist.

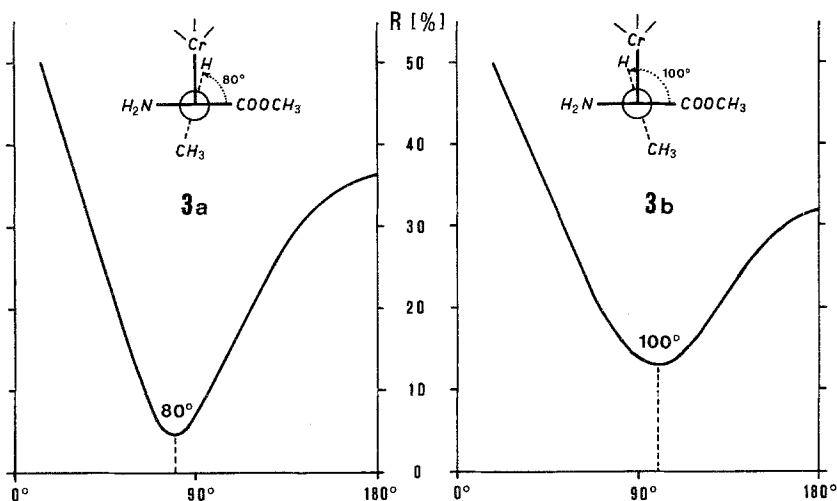


Abb. 3. Minimale R -Faktoren in Abhängigkeit vom Torsionswinkel bei der Simulierung der LIS-Daten der Torsionsisomeren **3a** und **3b**

Abb. 3 zeigt für das im Gleichgewicht vorherrschende Isomere von **3** (vgl. S. 443) den optimalen R -Faktor für die möglichen Verdrehungswinkel, wobei alle möglichen Lanthanid-Positionen berücksichtigt wurden.

In der in Abb. 3 gezeigten Darstellung bleibt jener Ring fest, der die Koordinationsstelle trägt, während der andere (*o*-Tolyl)-Ring gedreht wird. Das ziemlich scharfe R -Faktor-Minimum liegt bei einem Torsionswinkel von 80° , d. h. die beiden Ringe stehen fast senkrecht aufeinander; Anwendung des Signifikanztests ergibt den Winkel $80 \pm 5^\circ$ mit einer 90proz. Sicherheit.

In die Simulierung der LIS geht die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe nicht ein; es gilt also für 80° und 280° der gleiche R -Faktor (entsprechend den Konformeren **a** und **c** der Abb. 2). Der gefundene Torsionswinkel von $80 \pm 5^\circ$ mit einer fast-orthogonalen Anordnung (wie bei *o,o'*-substituierten

Biphenylen üblich)¹⁴ — schließt die Form **c** aus, da hier die sterische Wechselwirkung $\text{CH}_3 \dots \text{Cr}(\text{CO})_3$ einen solchen Torsionswinkel sicher nicht zulassen würde.

Die mit etwa 85% im Gleichgewicht bevorzugte Form von **3** ist somit das Torsionsisomere **a** der Abb. 2 (mit einem Verdrillungswinkel von etwa 80°).

Für das in geringerer Menge (~ 15%) vorliegende Torsionsisomere von **3** wurde bei analogen LIS-Untersuchungen ein Torsionswinkel von 100° bzw. 260° gefunden (**b** bzw. **d**; Abb. 2 und 3). Auch hier kann eine Möglichkeit — nämlich **d** — auf Grund der Fast-Orthogonalität der Ringanordnungen ausgeschlossen werden.

Die LIS-Werte für dieses Isomere (**3b**) wurden direkt aus den Spektren des Gemisches (a:b ~ 85:15) entnommen; die Fehlergrenzen bei der experimentellen Ermittlung sind damit größer als bei **a**, und es folgt ein flacher Verlauf der *R*-Faktor-Kurve (Abb. 2).

Zusammenfassung der Ergebnisse, Ausblick

Der Biphenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **3** liegt in *zwei* der vier möglichen torsionsisomeren Formen vor, wobei die beiden aromatischen Ringe gegeneinander um etwa 80° verdreht sind. In beiden Isomeren (**a**, **b**) liegt der kleinere *o*-Substituent H *syn* zu Tricarbonylchrom (bzw. CH_3 *anti* dazu). Die beiden Torsionsisomeren **a** und **b** stehen in Lösung miteinander im Gleichgewicht, wobei **a**, in dem CH_3 *syn* zu NH_2 angeordnet ist (wahrscheinlich wegen der geringen Raumerfüllung von NH_2 im Vergleich zu COOCH_3) überwiegt. Dieses Gleichgewicht ($\Delta G^\circ = 4,5 \pm 0,3 \text{ kJ/mol}$ bzw. $1,05 \pm 0,08 \text{ kcal/mol}$) ist stark lösungsmittelabhängig. Dies ist schwer zu interpretieren, da in **3** drei Gruppen mit großen Partialdipolmomenten (nämlich NH_2 , COOCH_3 und $\text{Cr}(\text{CO})_3$) vorliegen. Die Rotameren **a** und **b** sind durch eine Barriere von $91 \pm 1,5 \text{ kJ/mol}$ ($21,7 \pm 0,3 \text{ kcal/mol}$) voneinander getrennt: Sie ist durch das Vorbeidrehen von *o*-H an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ bedingt.

Versuche zur Racematspaltung von Verbindungen des Typs **3** (zusätzlich zu den ersten Ergebnissen der beschriebenen kinetischen Racematspaltung), Ermittlung der optischen Reinheit der dabei erhaltenen Biphenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe und schonende Entkomplexierung zu möglicherweise optisch aktiven Biphenylen (in Abhängigkeit von der optischen Stabilität der verwendeten Biphenyl-Liganden) sind geplant und zum Teil bereits im Gange.

Dank

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 3574) haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit bestens zu danken.

Unser Dank gilt auch den Herren Dr. *E. Haslinger* und Dr. *W. Silhan* für die Messung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor Dr. *J. Zak*, Wien, ausgeführt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. IR: Perkin Elmer-273. $^1\text{H-NMR}$: Varian EM-360 und Varian XL-100-15. MS: Varian MAT CH-7. Optische Rotation: Perkin Elmer 141 (1 dm-Küvette, thermostatiert bei $20^\circ \pm 0,1^\circ$). DC: Karten 60F-254 (Merck). Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck): 0,75 mm.

Alle Umsetzungen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden unter Argon ausgeführt. Die Reinigung der Verbindungen durch präparative Schicht- oder Säulenchromatographie erfolgte — falls nicht anders angegeben — an Kieselgel in Benzol.

3-Nitro-2-(*o*-tolyl)-benzoesäuremethylester (**1**)

56,0 g (0,2 mol) 2-Brom-3-nitrobenzoesäuremethylester⁵ wurden mit 218 g (1 mol) *o*-Jodtoluol und 20,0 g Cu-pulver 7 h unter Ar unter Rückfluß gekocht. Es wurde filtriert, überschüssiges Jodtoluol im Vak. ($\sim 0,5$ Torr, $\sim 40^\circ$) entfernt, und der Rückstand bei 1 Torr über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonnen (ohne Kühler) destilliert, wobei man 3 Fraktionen erhielt:

1. Unumgesetzter Brom-nitro-ester (Sdp. $100\text{--}110^\circ$), 8,4 g (15% des eingesetzten Produktes); farblose Kristalle vom Schmp. $77\text{--}78^\circ$. (Lit.⁵: $78\text{--}78,5^\circ$).

NMR (CDCl_3): $\delta = 4,0$ (s, 3 H) und $7,3\text{--}8$ ppm (m, 3 H).

2. **1** (Sdp. $150\text{--}160^\circ$); gelbes Öl, das nach Verreiben mit Petrolether kristallisierte. Die gelben Kristalle wurden beim Umkristallisieren aus Ether-Petrolether (3:1) farblos. Ausb. 26,0 g (50% d. Th.); Schmp. $81\text{--}82^\circ$.

NMR (CDCl_3): $\delta = 2,05$ (s, 3 H), $3,5$ (s, 3 H) und $6,9\text{--}8,2$ ppm (m, 7 H).

MS (*m/e*): 271.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$ (271,3). Ber. C 66,41, H 4,83, N 5,16.

Gef. C 66,31, H 4,98, N 5,13.

3. *o,o'*-Dinitrodiphenylsäure-dimethylester; Sdp. $> 180^\circ$. Ausb. 7,0 g (20% d. Th.); Schmp. $132\text{--}133^\circ$ (Lit.¹⁵: $132\text{--}133^\circ$).

NMR (CDCl_3): $\delta = 3,6$ (s, 6 H) und $7,2\text{--}8,5$ ppm (m, 6 H).

In den NMR-Spektren aller rohen Fraktionen konnte *o,o'*-Dimethylbiphenyl nachgewiesen werden. Das entsprechende CH_3 -Signal liegt bei 2,3 ppm in CDCl_3 .

3-Amino-2-(*o*-tolyl)-benzoesäuremethylester (**2**)

Eine Lösung von 5,4 g (0,02 mol) von **1** in 200 ml Methanol wurde in einer *Parr*-Apparatur mit 300 mg Pd/C (10%) bis zur Beendigung der H_2 -Aufnahme hydriert (etwa 8 h). Es wurde vom Katalysator abfiltriert, Methanol im Vak. abgedampft, der Rückstand in 50 ml 2N-HCl aufgenommen, 2mal mit Ether ausgeschüttelt, mit 2N-NaOH alkalisch gemacht und mit Ether extrahiert. Bei der Destillation des Etherrückstandes im Kugelrohr (1 Torr, Luftbadtemp. $110\text{--}120^\circ$) erhielt man ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Petrolether kristallisierte. Ausb. 3,4 g (71% d. Th.); Schmp. $63\text{--}64^\circ$.

NMR (CDCl₃): $\delta = 2,05$ (s, 3 H), 3,5 (2 s, 5 H) und 6,8—7, 9 ppm (m, 7 H).
MS (*m/e*): 241.

C₁₅H₁₅NO₂ (241,3). Ber. C 74,60, H 6,26, N 5,80.
Gef. C 73,77, H 6,35, N 5,84.

Umsetzung von 2 mit Cr(CO)₆: 3, 4, 5, 6 und Methylbenchrotren

1,3 g (5 mmol) **2** wurden mit 2,2 g (10 mmol) Cr(CO)₆ in 90 ml einer Mischung aus Di-*n*-butylether und *n*-Heptan (2:1) 36 h unter Rückfluß gekocht. Filtration der orangefarbenen Lösung, Entfernung der Lösungsmittel im Vak. und Chromatographie des Rückstandes in Benzol an 300 g Kieselgel lieferte die folgenden Produkte (nach fallenden *R_f*-Werten, DC in Benzol):

1. *Methylbenchrotren*. 260 mg; *R_f* = 0,9.

NMR (CDCl₃): $\delta = 2,25$ (s, 3 H) und 5,2 ppm (m, 5 H).

MS (*m/e*): 228. C₁₀H₈CrO₃ (228,2).

2. **6**: 300 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 127—130°; *R_f* = 0,70.

NMR (CDCl₃): $\delta = 2,2$ (m, 8 H; zwei CH₃ und ein CH₂), 3,5 (breites s, 3 H), 4,6—6 (m, 10 H) und 7,3 ppm (m, 4 H).

IR (CHCl₃): 3400 cm⁻¹ (NH₂), 1980 cm⁻¹ (2 breite Banden, Cr-CO). Keine CO-Bande um 1680 cm⁻¹.

MS (*m/e*): 683 (0,5; M—C₈H₇O), 655 (0,1), 627 (0,2), 485 (1), 469 (2), 455 (35), 371 (7), 319 (14), 235 (100), 183 (14), 168 (5), 152 (3), 52 (83, Cr).

3. *3-Amino-2-(o-tolyl)-benzoesäuremethylester-tricarbonylchrom[3-Amino-2-(o-Tolyl)-benchrotren-carbonsäuremethylester]* (**3**).

1,0 g (50% d. Th.) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 130—132° (aus Benzol-Petrolether). *R_f* = 0,40.

NMR (Benzol-*d*₆): $\delta = 1,55$ (s, 3 H; Isomer **b**), 1,9 (s, 3 H; **a**), 2,55 (breites s, 2 H, **a**), 3,15 (d, je 3 H; **a** und **b**), 3,8—5,2 (mehrere m; **a** und **b**; NH₂ von **b**), 7,1 (m, 3 H; **a** und **b**) und 7,6 ppm (m, 1 H; **a**).

NMR (CDCl₃): $\delta = 2,1$ (d, je 3 H; **a** und **b**), 3,7 (d, je 3 H; **a** und **b**) 4,7—6,1 (3 H, m; **a** und **b**) und 7,4 ppm (m, je 4 H; **a** und **b**).

NMR (Aceton-*d*₆): $\delta = 2,04$ (s, 3 H; **a**, zum Teil verdeckt durch Lösungsmittelsignale), 2,83 (s, 3 H; **b**, dieses Signal ist bei —50° um 20 Hz downfield verschoben), 3,48 (s, 3 H; **a**), 3,58 (s, 3 H; **b**), 4,67 (breites s, 2 H; **a**), 5,06—6,25 (m, 3 H; **a** und **b**) und 7,24 ppm (m, je 4 H; **a** und **b**).

MS (*m/e*): 377. C₁₈H₈CrNO₅ (377,3).

4. *1-(2-Amino-6-methoxycarbonyl-phenyl)-2-methyl-benchrotren* (**4**)

10 mg (~ 1% d. Th.) orangefarbene Kristalle; Schmp. 120—122°. *R_f* = 0,25.

NMR (CDCl₃): $\delta = 2,15$ (s, 3 H), 2,8 (s, 3 H; **b***) 3,6 (s, darunter breites s, 5 H; **a**), 3,95 (s, 3 H; **b**), 4,8—5,9 (m, 4 H; **a** und **b**) und 6,8—7,6 ppm (m, je 3 H; **a** und **b**).

MS (*m/e*): 377.

* Die beiden Torsionsisomeren von **4** entsprechen prinzipiell den in Abb. 2 gezeigten Isomeren **a** und **b** von **3**.

5. 3-Amino-2-(*o*-tolyl)-benzoesäuremethylester-bis-tricarbonylchrom (5)

50 mg (~ 2% d. Th.) orange Kristalle; Schmp. 151—152°. $R_f = 0,12$.

NMR (CDCl₃); $\delta = 1,12$ (m, 3 H; einige Isomere), 2,14 (m), 3,5—4,0 (m und s), 4,8—5,7 (2 m).

MS (*m/e*): 513. C₂₁H₁₅Cr₂NO₈ (513,3).

Kinetische Racematspaltung von 3: (+)-3 und (—)-7

377 mg (1 mmol) 3 wurden in 100 ml absol. Ether mit der 10fachen molaren Menge des nach Lit.⁷ dargestellten chiralen LiAlH₄ 3 h bei Raumtemp. und dann noch 5 h unter Rückfluß gerührt. Nach vorsichtigem Versetzen mit 5 ml H₂O und 5 ml 2*N*-NaOH wurde vom Niederschlag abzentrifugiert, die etherische Lösung 2mal mit je 50 ml 2*N*-NaOH und H₂O gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und im Vak. eingedampft. Den Rückstand haben wir zuerst durch präparative Schichtchrom. an Kieselgel in Benzol vorgetrennt (wobei *N*-Methylephedrin am Start bleibt) und dann die gebildeten Produkte durch nochmalige DC gereinigt.

Dabei erhielt man 80 mg (22% d. Th.) 3 (DC-Vergleich mit dem oben beschriebenen Produkt): $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$ ($c = 0,7$ in Benzol) und 70 mg (20% d. Th.) 1-Amino-3-hydroxymethyl-2-(*o*-tolyl)-benchrotren (7) als gelbes Öl: $[\alpha]_D^{20} - 6,4^\circ$ ($c = 0,7$ in Benzol).

NMR (CDCl₃): $\delta = 1,7$ (breites s, 2 H), 2,08 (s, 3 H), 3,3 (breites s, 1 H), 4,1 (s, 2 H), 4,9 (d, 1 H), 4,7 (m, 1 H), 5,5 (d, 1 H) und 7,1 ppm (m, 4 H).

MS (*m/e*): 349. C₁₇H₁₅CrNO₄ (349,3).

Literatur

- 1 42. Mitt.: K. Schlögl und R. Schölm, Mh. Chem. **109**, 1227 (1978).
- 2 G. Jaouen und A. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 4667 (1975).
- 3 A. Meyer, H. Neudeck und K. Schlögl, Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).
- 4 P. E. Fanta, Chem. Rev. **64**, 613 (1964).
- 5 R. W. Stoughton und R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4426 (1932).
- 6 G. Brule und J. Y. Le Bihan, C. R. Acad. Sci. Paris **274**, 1218 (1972).
- 7 J. P. Vigneron und I. Jaquet, Tetrahedron **32**, 939 (1976).
- 8 a) W. S. Trahanovsky, D. J. Kowalski und M. J. Avery, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1502 (1974). b) M. T. Rodgers und J. C. Woodbrey, J. Phys. Chem. **66**, 540 (1962).
- 9 O. Hofer, in: Topics in Stereochemistry (*N. L. Allinger und E. L. Eliel*, Hrsg.), Bd. **9**, S. 111. New York: Wiley-Interscience, 1976.
- 10 M. R. Wilcott III, R. E. Lenkinski und R. E. Davis, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1742 (1972).
- 11 H. M. McConnell und R. E. Robertson, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).
- 12 R. E. Davis und M. R. Wilcott III, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1744 (1972); W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **18**, 502 (1965).
- 13 H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 1004 (1974).
- 14 O. Bastiansen, Acta. Chem. Scand. **4**, 926 (1950); F. Forweather, Acta Crystallogr. **5**, 820 (1952); E. L. Eliel, Elements of Stereochemistry, S. 36. New York: J. Wiley, 1969.
- 15 J. Kenner und W. V. Stubbings, J. Chem. Soc. **119**, 593 (1921).