

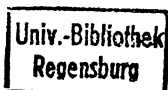
PRÄPARATIVE, SPEKTROSKOPISCHE UND STEREOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN QUADRATISCH-PYRAMIDALEN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie/Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Joachim Wachter
aus
Riedenburg/Bayern

Di 76/62

230/VH, 5075, W 114 P8



916359

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Henri Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 31.5.1976

Prüfungsausschuß: Prof.Dr.J.Barthel, Prof.Dr.H.Brunner,

Prof.Dr.A.Mannschreck, Prof.Dr.K.Heumann

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1973 bis März 1976 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Henri Brunner,

danke ich für die vielen Diskussionen, mit denen er das Gelingen dieser Arbeit entscheidend gefördert hat.

MEINER FAMILIE GEWIDMET

Inhaltsverzeichnis

1	<u>Einleitung</u>	1
2	<u>Optisch aktive Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän- und -wolfram-Komplexe mit von Benzaldimin- abgeleiteten Chelatliganden</u>	5
2.1	Darstellung und Diastereomerentrennung	5
2.2	Spektren	8
2.3	Kinetik und Mechanismus der Epimerisierung	16
3	<u>Racemisierung und Epimerisierung als Folge der Rotation um die S_2C-NR_2-Bindung in Dithiocarbamat-Komplexen</u>	18
3.1	Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen	19
3.2	1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen	21
3.3	Diskussion	24
4	<u>Cyclopentadienyl-dicarbonyl-thioamido-Komplexe von Molybdän und Wolfram</u>	27
4.1	Darstellung und Diastereomerentrennung	27
4.2	Beschreibung und Diskussion der Spektren	31
4.2.1	Infrarot-Spektren	31
4.2.2	Elektronen- und CD-Spektren	31
4.2.3	1H -NMR-Spektren	34
4.2.4	Massenspektren	35
4.3	Kinetische Untersuchungen	40
5	<u>Optische Induktionen von chiralen Benzaldimin-, Dithiocarbamat- und Thioamid-Liganden in quadra-</u>	

	<u>tisch-pyramidalen Molybdän- und Wolfram-Komplexen</u>	44
6	<u>1-Naphthylrotationen in quadratisch-pyramidalen Molybdän-thioamido-Komplexen</u>	47
7	<u>Addition von Nukleophilen an kationische $C_5H_5(CO)_2Mo$-Pyridincarbaldimin-Komplexe</u>	54
7.1	Darstellung	55
7.2	Beschreibung und Diskussion der Spektren	59
8	<u>Experimenteller Teil</u>	64
8.1	Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen	65
8.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Schiffschen Basen	65
8.1.2	Darstellung der Dithiocarbamate	65
8.1.3	N,N'-Bis-S- α -Phenyläthylthioharnstoff	66
8.1.4	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioamide	67
8.1.5	Darstellung der 1-Dithionaphthoesäure	71
8.2	Darstellung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän und -wolfram-benzaldimin-Komplexe	71
8.2.1	Orthometallierung	71
8.2.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-benzaldimin-Komplexe	72
8.2.3	Trennung der Diastereomerenpaare	73
8.3	Darstellung von Dithiocarbamato-Komplexen	76
8.3.1	Cyclopentadienyl-carbonyl-N-isopropyl-dithiocarbamato-eisen	76
8.3.2	Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N-isopropyl-dithiocarbamato-molybdän	76

8.3.3	Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-di-thiocarbamato-molybdän	77
8.4	Cyclopentadienyl-dicarbonyl-thioamido-Komplexe von Molybdän und Wolfram	78
8.4.1	Allgemeine Darstellungsvorschrift	78
8.4.2	Diastereomerentrennung	78
8.5	Cyclopentadienyl-dicarbonyl-1-naphthyl-dithiocarboxylato-molybdän	88
8.6	Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-N-(α -pyridyl-benzyl)-amido-molybdän	89
8.6.1	Darstellung aus Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-pyridincarbaldimin-molybdänchlorid und Phenylmagnesiumbromid	89
8.6.2	Darstellung aus optisch aktivem $C_5H_5(CO)_2Mo$ -N- α -Phenyläthyl-pyridincarbaldimin-hexafluorophosphat und Phenyllithium	90
8.7	Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-N-(α -pyridyl-methylen)-amido-molybdän	91
8.8	Umsetzung von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N-methylpyridincarbaldimin-molybdän-chlorid mit Phenylmagnesiumbromid	92
8.9	Durchführung der kinetischen Messungen	93
8.9.1	Polarimetrische Messungen	93
8.9.2	1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen	94
9	<u>Zusammenfassung</u>	95
10	<u>Literaturverzeichnis</u>	102

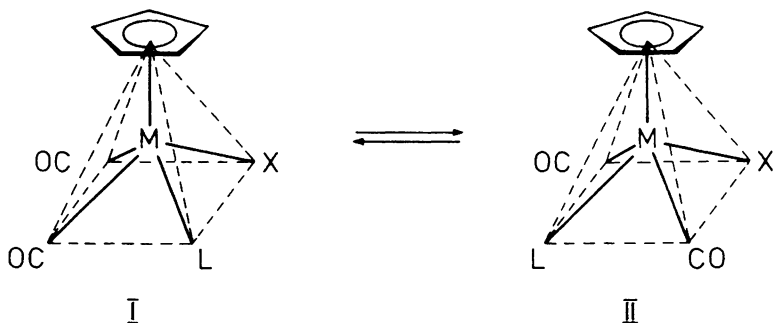
1 Einleitung

Verbindungen mit der Koordinationszahl 5 lassen sich in zwei Strukturmodellen beschreiben: die trigonale Bipyramide und die quadratische Pyramide, die sich in der Regel energetisch kaum unterscheiden und dadurch leicht ineinander überführbar sind. Als möglicher Weg niedriger Aktivierungsenergie für die Gerüstumlagerung läßt sich nach R. S. Berry eine Pseudorotation annehmen, wobei die axialen und äquatorialen Positionen durch relativ kleine und einfache Winkeldeformationsbewegungen ineinander überführt werden können ¹⁾. Als Alternativmodell entwarfen I. Ugi und P. Gillespie den Turnstile-Mechanismus ^{2,3)}.

In der metallorganischen Chemie liefert das Eisenpentacarbonyl ein Beispiel für eine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche Gerüstumlagerung, bei der die einzelnen CO-Gruppen magnetisch äquivalent werden ⁴⁾, während Methoden mit kürzerer Zeitskala - wie die Schwingungsspektroskopie - eine trigonal-bipyramidale Struktur bestätigen ⁵⁾.

Da für die quadratische Pyramide mit fünf verschiedenen Liganden durch Ausschöpfen sämtlicher Kombinationen 30 Isomere denkbar sind, müssen gewisse Vereinfachungen vorgenommen werden, wenn bestimmte Isomere isoliert werden sollen. Als geeignete und viel benutzte Ausgangsverbindungen bieten sich die Cyclopentadienyl-tricarbonyl-halogenide von Molybdän ^{6,7)} und Wolfram ⁷⁾ an, in denen die quadratisch-pyramidale Struktur mit einem Cyclopentadienyl-Rest an der Spitze röntgenogra-

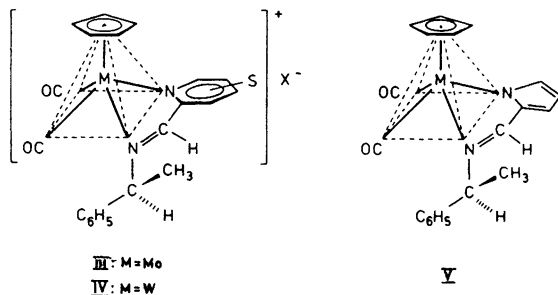
phisch gesichert ist ⁸⁻¹⁰). Substituiert man in den Komplexen $C_5H_5M(CO)_3X$ ($M = Mo, W$) eine CO-Gruppe durch einen Liganden L, so erhält man die cis-trans-Isomeren I und II ¹⁰⁻¹²).



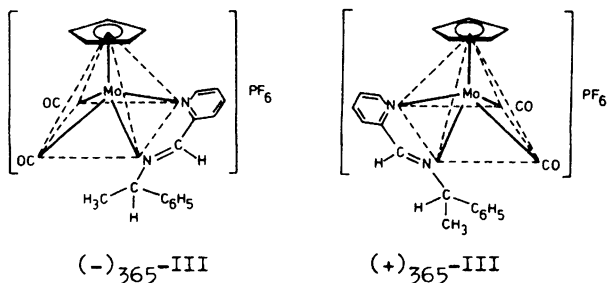
Während die trans-Isomeren II eine Symmetrieebene enthalten, sind die cis-Isomeren I asymmetrisch ^{10,13}). ¹H-NMR-spektroskopische Studien zeigen, daß die Isomerisierung solcher Verbindungen ohne Spaltung von Bindungen verläuft ^{14,15}). Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 12 und 24 kcal/mol ¹¹). Die kinetische Stabilität der Komplexe $C_5H_5M(CO)_2LX$ ist stark abhängig vom Charakter von X, weniger dagegen von L ^{10,11}). Im Fall von $X = Br, J$ und $L = P(C_6H_5)_3$ ist eine Trennung der cis-trans-Isomeren möglich ¹⁶), wie auch bei dem Komplex $C_5H_5Re(CO)_2Br_2$ ^{17,18}).

Eine weitere Möglichkeit, Aussagen über Geschwindigkeit, Aktivierungsparameter und Mechanismus der Konfigurationsänderung zu erhalten, bieten optisch aktive Verbindungen. Zu diesem Zweck sind L und X durch einen unsymmetrischen Chelatliganden LL' zu ersetzen; dann sind nur noch enantiomere cis-

Isomere möglich. Dieses Konzept konnte 1972 verwirklicht werden, indem als Liganden LL' die Schiffbasen von S-(-)- α -Phenyläthylamin mit Pyridincarbaldehyd-2 ^{19,20} bzw. Pyrrolcarbaldehyd-2 ²¹) Verwendung fanden.



Durch fraktionierte Kristallisation der neugebildeten Komplexe III, IV und V ließen sich die reinen Diastereomeren als erste optisch aktive metallorganische Verbindungen quadratisch-pyramidalen Struktur gewinnen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ist die absolute Konfiguration von (-)₃₆₅-C₅H₅Mo(CO)₂-pyridincarbaldimin-hexafluorophosphat ermittelt worden ²²).



Polarimetrische Untersuchungen der optisch reinen Isomeren in Lösung zeigen einen Drehwertabfall nach 1. Ordnung ²³⁾. Durch Ringsubstitution des am Metallatom koordinierten Pyridinrings läßt sich die Geschwindigkeit elektronisch und sterisch beeinflussen ²⁴⁾. Die Gesamtheit der kinetischen Daten spricht für einen intramolekularen Mechanismus, z.B. eine Drehung des Chelatliganden LL' um 180° gegenüber der C₅H₅M(CO)₂-Einheit. Die Aktivierungsparameter liegen zwischen 24 und 31 kcal/mol, zeugen also von beträchtlicher Konfigurationsstabilität der neu dargestellten Systeme ²⁵⁾.

Die Gerüstumlagerung an der quadratischen Pyramide läßt sich auch ¹³C-NMR-spektroskopisch feststellen. In asymmetrischen C₅H₅Mo(CO)₂-triazenido-Komplexen sind die CO-Gruppen bei tiefer Temperatur nicht äquivalent. Ihre Äquilibration bei Temperaturerhöhung wurde der Drehung der Mo(CO)₂-Gruppierung gegenüber dem Rest des Moleküls zugeschrieben ²⁶⁾.

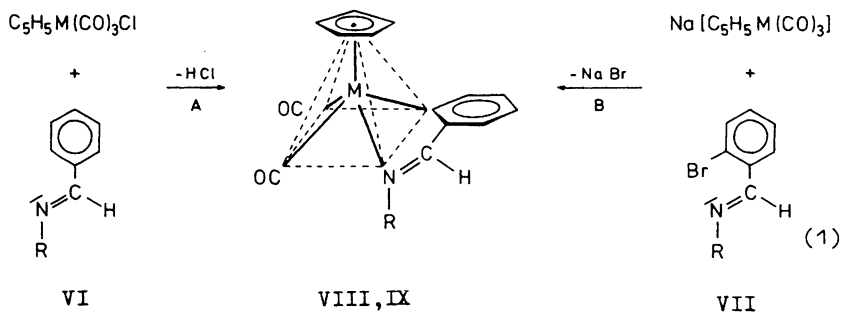
In den bisher untersuchten, optisch aktiven pentakoordinierten Übergangsmetallkomplexen sind lediglich Chelatliganden vom Typ NN' eingesetzt worden. Im Folgenden wird daher der Einfluß neuer Chelatliganden mit variierender Ringgröße und Ladung und unterschiedlichen Koordinationszentren auf die Umlagerungsgeschwindigkeit untersucht.

2 Optisch aktive Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän- und -wolfram-Komplexe mit von Benzaldiminen abgeleiteten Chelatliganden

Auf der Suche nach neuen Chelatliganden in quadratisch-pyramidalen Verbindungen mit einem chiralen Metallzentrum bietet sich als formeller Schritt die Substitution des Ringstickstoffs in den $C_5H_5M(CO)_2$ -pyridincarbaldimin-Komplexen III und IV ^{19,20)} durch ein Kohlenstoffatom an. Man gelangt dabei zu Schiffbase-Komplexen des Benzaldehyds mit primären Aminen, die in ortho-Stellung metalliert sind. Verbindungen des Typs $C_5H_5Mo(CO)_3C_6H_5$ sind zwar relativ instabil ^{10,27,28)}, der Chelateffekt sollte jedoch zur Stabilisierung der neu gebildeten Komplexe beitragen.

2.1 Darstellung und Diastereomerentrennung

Die Darstellung der Komplexe VIII und IX wurde zunächst mit Hilfe der Ortho-Metallierungsreaktion versucht. Wie bei der Umsetzung von $C_5H_5Mo(CO)_3CH_3$ mit Benzochinolin ²⁹⁾ entstehen jedoch auch bei der Reaktion von $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ mit den Schiffschen Basen des Benzaldehyds in siedendem Toluol nach Gl. (1) Teil A die ortho-metallierten Derivate VIII nur in geringen Ausbeuten neben viel $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ und unlöslichen Zersetzungsprodukten. Etwas besser sind die Ausbeuten beim Rückflußkochen von $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ und Benzaldiminen in Pyridin. In höheren Ausbeuten dagegen führt die Umsetzung von $Na[C_5H_5M(CO)_3]$ (M = Mo, W) mit den Schiffbasen des 2-Brombenzaldehyds nach Gl. (1) Teil B zu den orangeroten Komple-



	R = CH(CH ₃) ₂	R = CH ₂ C ₆ H ₅	R = CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)
M = Mo	VIIIa	VIIIb	VIIIc
M = W	IXa		IXc

xen VIIIa-c, IXa und IXc. Während sich die Mo-Verbindungen VIIIa-c bereits in siedendem THF bilden, entstehen die W-Komplexe IXa und IXc in DMF erst ab 120°C. Sämtliche Verbindungen sind in festem Zustand weitgehend luftstabil, in Lösung dagegen stark luftempfindlich. Wie ein Vergleich der Schmelzpunkte, der IR- und ¹H-NMR-Spektren zeigte, ist der nach Gl. (1) Teil B dargestellte Komplex VIIIb identisch mit dem nach Gl. (1) Teil A erhaltenen. Das beweist, daß die o-Metallierung am Phenylring des Benzaldimins und nicht am Phenylrest der Benzylgruppierung eintritt.

Die Diastereomerenpaare (+)-VIIIc/(-)-VIIIc bzw. (+)-IXc/(-)-IXc können durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Aus Äther/Pentan-Gemischen kristallisieren bevorzugt die bei 365 nm rechtsdrehenden Isomere (+)-VIIIc bzw. (+)-IXc aus. Das leichter lösliche W-Diastereomere (-)-IXc reichert

sich bei der Kristallisation in der überstehenden Lösung an ($[\alpha]_{365}^{20} = -2900^{\circ}$; 3 mg/ml Toluol, Schichtdicke 0.1 cm). Zur Charakterisierung der leichter löslichen Diastereomeren (-)-VIIIc und (-)-IXc können die Epimerisierungsgemische verwendet werden, die bei 20°C die (-)-drehenden Isomeren im Überschuß enthalten.

Wegen der geringen kinetischen Stabilität von (+)-VIIIc ist der zugehörige spezifische Drehwert für 0°C angegeben. Die übrigen Drehwerte wurden bei 20°C gemessen (Tab. 1).

Tab. 1 Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^0$ von (+)-VIIIc und $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ von (+)-IXc sowie von den Epimerisierungsgemischen (+)-VIIIc/(-)-VIIIc und (+)-IXc/(-)-IXc, gemessen in Toluollösung (3 mg/ml), Schichtdicke 0.1 cm

λ [nm]	365	436	546	578
(+)-VIIIc	+5020 ⁰	-1100 ⁰	+120 ⁰	a)
(+)-IXc	+3655 ⁰	-2540 ⁰	+100 ⁰	a)
(+)-VIIIc/(-)-VIIIc	-2400 ⁰	+625 ⁰	-525 ⁰	-360 ⁰
(+)-IXc/(-)-IXc	-1230 ⁰	+1150 ⁰	-605 ⁰	-360 ⁰

a) Sehr kleiner Drehwinkel

2.2 Spektren

In den Infrarot-Spektren von VIIIa-c, IXa und IXc (Tab. 2) sind die CO-Valenzschwingungen gegenüber $[C_5H_5M(CO)_4][PF_6]$ ¹²⁾ um etwa 200 cm^{-1} bzw. gegenüber $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ ¹⁰⁾ um $100-110\text{ cm}^{-1}$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Durch die Bindung des Chelatliganden über das Arylkohlenstoff- sowie das Azomethinstickstoffatom wird die Elektronendichte am Metallatom beträchtlich erhöht und an die CO-Gruppen weitergegeben. Die C=N-Valenzschwingungsfrequenz des freien Liganden nimmt bei der Komplexbildung um etwa 45 cm^{-1} ab ³¹⁾.

Tab. 2 IR-Spektren (cm^{-1}) von VIIIa-c, IXa und IXc, aufgenommen in KBr

	ν_{CO}	$\nu_{C=N}$
VIIIa	$1943^a)$, $1855^a)$ vs	1580 m
VIIIb	1925, 1835 s	1578 m
VIIIc	1933, 1845 vs	1580 m
IXa	$1931^a)$, $1841^a)$ s	1580 m
IXc	$1931^a)$, $1841^a)$ vs	1583 m

a) In CH_2Cl_2 -Lösung

Die Enantiomerenpaare der Komplexe VIIIa, VIIIb und IXa enthalten im 1H -NMR-Spektrum ein scharfes Cyclopentadienyl- und

Azomethinsignal. Dagegen unterscheiden sich die Diastereomeren (+)-VIIIc und (-)-VIIIc bzw. (+)-IXc und (-)-IXc in der Lage der Cyclopentadienylsignale. In den ^1H -NMR-Spektren der Diastereomerengemische treten je zwei C_5H_5 -Signale auf, deren Integrale zur Bestimmung der optischen Reinheit herangezogen werden können. Auch im Bereich der Azomethinprotonen und der Methylgruppen sind geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen den Diastereomeren (+)-VIIIc und (-)-VIIIc bzw. (+)-IXc und (-)-IXc vorhanden (Tab. 3). Die Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$ innerhalb des Isopropyl- bzw. des S-(-)- α -Phenyläthylrestes betragen in allen Fällen 6-7 Hz. Die Integrale der Signale sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar.

In den Komplexen VIIIA und IXa sind wegen der Asymmetrie an den Metallatomen die beiden Methylgruppen des Isopropylrestes magnetisch nicht äquivalent. Die Aufspaltung in zwei gleichintensive Dubletts ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Während die Schwerpunkte der Methyl dubletts beim Molybdän-Komplex VIIIA in CDCl_3 um 5.5 Hz, in Benzol- d_6 jedoch um 16.5 Hz auseinander liegen, betragen die Unterschiede bei der Wolfram-Verbindung IXa 6.5 bzw. 18.5 Hz (Tab. 3). Die beiden diastereotopen CH-Protonen des Benzylkomplexes VIIIB erscheinen dagegen nur als Singulett.

Die Protonen H^3 bis H^6 des o-substituierten Benzolringes ergeben im ^1H -NMR-Spektrum ein ABCD-System (Tab. 3). Von den drei Multipletts wird das bei tiefstem Feld dem Proton H^6 in Nachbarschaft zum Metallatom zugeordnet, das zweitniedrig-

Tab. 3 ^1H -NMR-Spektren der Schiffbasen VI und VII und der Komplexe VIII und IX: τ -Werte ^{a)} und Multiplizitäten ^{b)}

	CH_3	CH	C_5H_5	C_6H_5	$\text{H}^3(\text{m})$	$\text{H}^4, \text{H}^5(\text{m})$	$\text{H}^6(\text{m})$	N=CH	Lösungs- mittel
VIb	-	5.30 ^{e)}	-	2.80	d)	d)	2.31	1.83	CDCl_3
VIIIb	-	4.80 ^{e)}	5.14	2.70	2.23	d)	1.90	1.59	CDCl_3
VIIa	² 8.75	⁷ 6.40	-	-	2.49	2.78	2.00	1.37	CDCl_3
	² 8.84	⁷ 6.54	-	-	2.72	3.40	1.95	1.47	Benzol- d_6
VIIIa	² 8.70	⁷ 5.66	4.77	-	2.31	2.91	1.96	1.63	CDCl_3
	² 8.59								
	² 9.21 ² 8.93	⁷ 6.02	5.27	-	2.46	d)	1.78	2.06	Benzol- d_6
IXa	² 8.69 ² 8.56	⁷ 5.64	4.80	-	2.34	3.03	1.93	1.61	CDCl_3
	² 9.20 ² 8.87	⁷ 5.86	5.25	-	2.40	d)	1.79	1.96	Benzol- d_6
VIIc	² 8.47	⁴ 5.44	-	2.70	d)	d)	1.67	1.30	CDCl_3

Tab. 3 (Fortsetzung)

		CH	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅	H ³ (m)	H ⁴ ,H ⁵ (m)	H ⁶ (m)	N=CH	Lösungs- mittel
(+)-VIIIc	² 8.28	⁴ 4.52	4.75	2.66	2.25	2.91	1.86	1.59	CDCl ₃ ^{c)}
(-)-VIIIc	² 8.24	⁴ 4.49	5.13	2.66	2.25	2.92	1.94	1.39	CDCl ₃
(+)-IXc	² 8.27	⁴ 4.36	4.65	2.67	2.22	2.94	1.79	1.50	CDCl ₃ ^{c)}
(-)-IXc	² 8.21	⁴ 4.28	4.97	2.67	2.11	2.95	1.87	1.22	CDCl ₃ ^{c)}

a) Gerät Varian T-60; Standard i-TMS

b) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten; m = Multiplett (angegeben: Schwerpunkt)

c) Gerät Varian XL-100

d) Überlagerung durch andere Signale

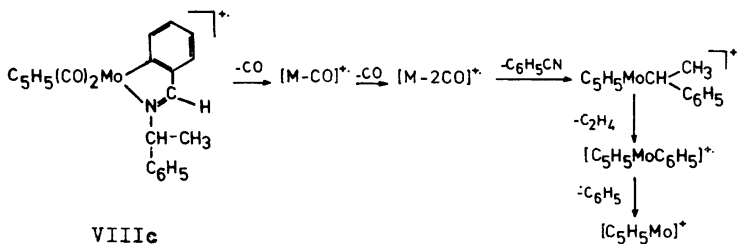
e) CH₂-Gruppe des Benzylrestes

1
2
1

ste dem Proton H^3 neben dem Azomethinsubstituenten. Diese Zuordnung wird durch den Vergleich des komplexgebundenen Aromaten mit den freien Schiffbasen gestützt.

Die 1H -NMR-Spektren der Komplexe (+)-VIIIc und (+)-IXc in $CDCl_3$ enthalten nur je ein Cyclopentadienylsignal und beweisen damit die optische Reinheit der Verbindungen. Für die Gleichgewichtsgemische, die sich bei der Epimerisierung in $CDCl_3$ einstellen, ergibt die Integration der C_5H_5 -Signale folgende Verhältnisse: (+)-VIIIc:(-)-VIIIc = 29:71 und (+)-IXc:(-)-IXc = 26:74.

Die Massenspektren zeigen für alle vermessenen Verbindungen einen intensiven Molekülpeak sowie eine stufenweise Abspaltung der Carbonylgruppen. Eine weitergehende Untersuchung der Molybdän-Komplexe VIIIA-c (Tab. 19) zeigt, daß die Isopropylverbindung VIIIA nacheinander Propen, HCN und *C_6H_5 zur stabilen $C_5H_5Mo^+$ -Spezies abspaltet.



In den Komplexen VIIIB und VIIIC fragmentiert nach dem Verlust der CO-Gruppen ein Teilchen der Masse 103, für das Styrol oder Benzonitril in Frage kommen könnten. Das Hochauflö-

sungsspektrum von VIIIc enthält für $m/e = 268$ die Bruttozusammensetzung $C_{13}H_{14}Mo$ und beweist damit die Abspaltung von Benzonitril. Die weitere Fragmentierung verläuft über eine C_2H_4 -Eliminierung aus dem Liganden und Rekombination der Restbruchstücke zum $C_5H_5Mo^+$ -Ion.

Die UV-Spektren (Abb. 1) der Komplexe VIIIc und IXc enthalten je eine starke Bande bei 445 nm ($\epsilon = 3740 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$) bzw. 453 nm ($\epsilon = 4080 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$). Sie zeigen damit im Vergleich zu den Spektren der Komplexe III und IV eine starke Blauverschiebung des Hauptmaximums²⁰⁾. Die CD-Spektren sind in Abb. 2 wiedergegeben. (+)-VIIIc und (+)-IXc wurden bei 0°C vermessen, wobei eine langsame Epimerisierung während der Messung nicht zu verhindern war. Außerdem wurden die CD-Spektren der Gleichgewichtsgemische aufgenommen, die (-)-VIIIc bzw. (-)-IXc angereichert enthalten.

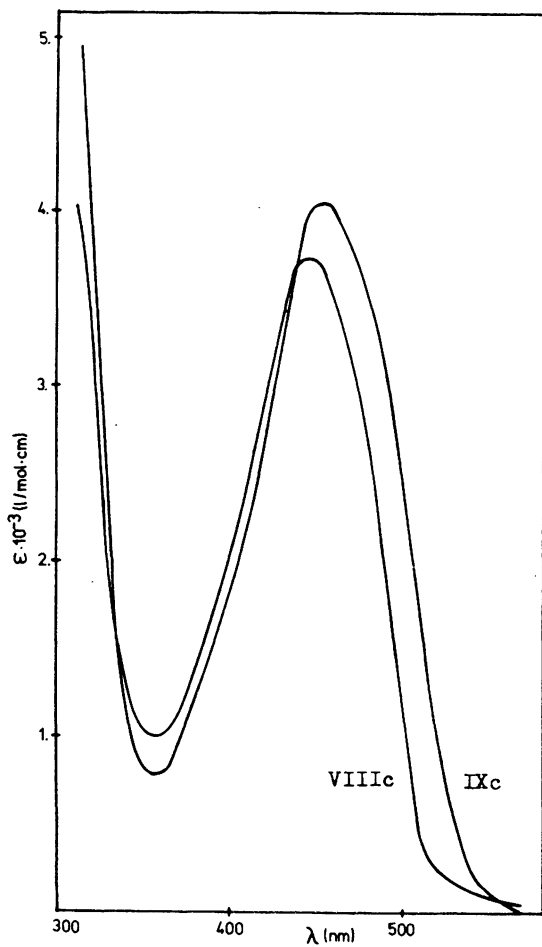


Abb. 1 UV-Spektren der Komplexe VIIIc und IXc in ca. 10^{-3} m Dioxanlösung

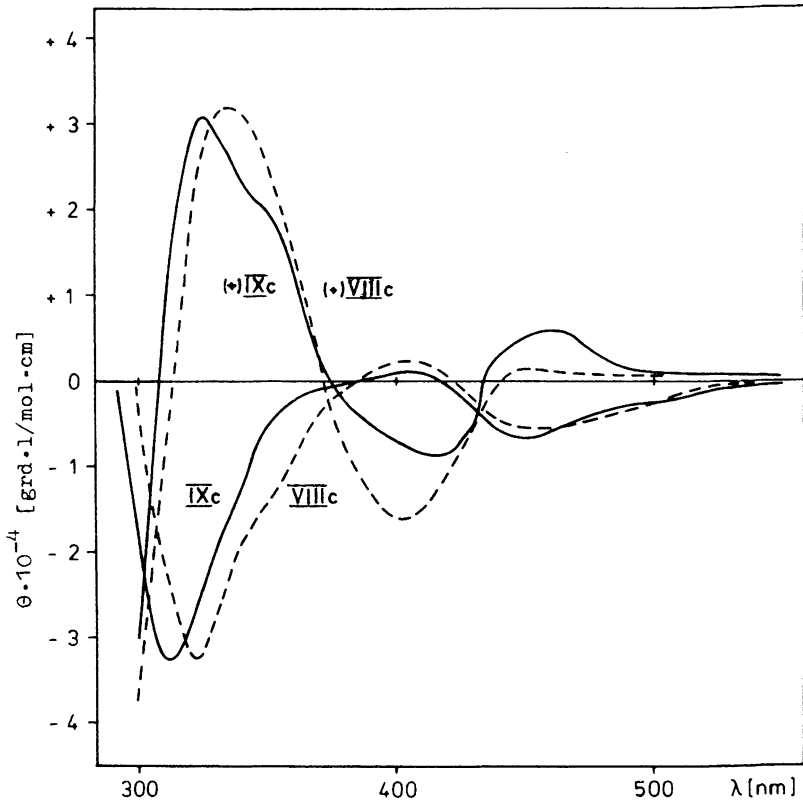


Abb. 2 CD-Spektren von (+)-VIIIc und (+)-IXc sowie von den Gleichgewichtsgemischen VIIIc und IXc in etwa 10^{-3} m Toluollösung

2.3 Kinetik und Mechanismus der Epimerisierung

Im festen Zustand sind die Komplexe (+)-VIIIc, (+)-IXc und (-)-IXc konfigurationsstabil, in Lösung jedoch epimerisieren sie bereits bei Raumtemperatur durch Konfigurationsänderung am Metallatom. Die Abnahme der Drehwerte in Abhängigkeit von der Temperatur wurde für die optisch rein erhältlichen Verbindungen (+)-VIIIc und (+)-IXc in Toluol bei 365 nm in Schritten von 5°C polarimetrisch verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht (Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung der beiden Diastereomeren ineinander) werden aus dem Diagramm $\log [(\alpha_t) - (\alpha_\infty)]$ gegen die Zeit t ermittelt. Näheres ist den vorausgegangenen Veröffentlichungen zu entnehmen ^{21,23,24}). Die bei +20°C für die Epimerisierung von (+)-IX erhaltene Geschwindigkeitskonstante wurde für die Epimerisierung einer Probe, die (-)-IXc angereichert enthielt, bestätigt. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind mit den Aktivierungsparametern in Tab. 4 zusammengestellt.

Diese kinetischen Ergebnisse sind in zweifacher Hinsicht interessant. Die Halbwertszeiten für die nach 1. Ordnung verlaufende Annäherung an das Racemisierungsgleichgewicht bei 20°C betragen für (+)-VIIIc 11.5 Min. und für (+)-IXc 36.8 Min. Demgegenüber sind bei der Epimerisierung der kationischen Pyridinkomplexe III und IV sowie der neutralen Pyrrolkomplexe V unabhängig von der Ladung Temperaturen von 75°C bzw. 90°C erforderlich, um Halbwertszeiten von 26.3 Min. bzw.

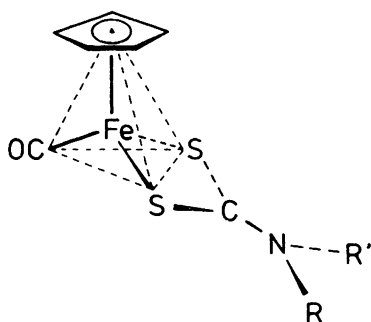
38.6 Min. zu erreichen. Die Substitution von Stickstoff in III und IV gegen Kohlenstoff in VIIIc und IXc führt also zu einer beträchtlichen Herabsetzung der Konfigurationsstabilität. Ferner epimerisiert im vorliegenden Fall die Wolframverbindung IXc schneller als die Molybdänverbindung VIIIc, während bei den ionischen Pyridinkomplexen III und IV das umgekehrte Verhalten beobachtet wurde ^{23,25}).

Tab. 4 Geschwindigkeitskonstanten k (sec^{-1}), Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ (min) und Aktivierungsparameter (berechnet für $t = 20^\circ\text{C}$) für die Epimerisierung der Komplexe (+)-VIIIc, (+)-IXc bzw. (-)-IXc in Toluollösung

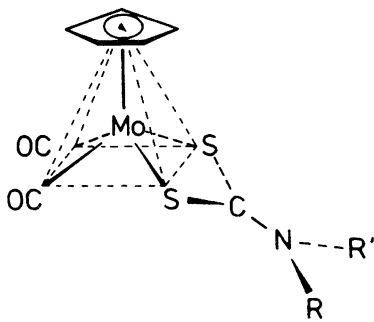
t ($^\circ\text{C}$)	(+)-VIIIc	(+)-IXc	(-)-IXc
	$k \cdot 10^4$ $\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^4$ $\tau_{1/2}$	$k \cdot 10^4$ $\tau_{1/2}$
0.0	0.80 144.4	- -	- -
5.0	1.75 66.0	- -	- -
10.0	3.02 38.3	0.92 125.6	- -
15.0	5.62 20.6	1.65 70.0	- -
20.0	9.96 11.6	3.12 37.0	3.10 37.3
25.0	- -	5.38 21.5	- -
30.0	- -	9.45 12.2	- -
ΔS^\ddagger [cal/grad·mol]	-8.5 \pm 0.8	-8.6 \pm 0.9	
ΔG^\ddagger [kcal/mol]	21.4 \pm 0.6	21.8 \pm 0.7	
ΔH^\ddagger [kcal/mol]	18.9 \pm 0.5	19.3 \pm 0.4	
E_A [kcal/mol]	19.5 \pm 0.5	19.9 \pm 0.4	

3 Racemisierung und Epimerisierung als Folge der Rotation um die S_2C-NR_2 -Bindung in Dithiocarbamato-Komplexen

In Dithiocarbamato-Metallkomplexen ³²⁻³⁴⁾ können durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie drei Arten von Prozessen verfolgt werden: metallzentrierte Umlagerungen, Rotationen um die S_2C-NR_2 -Bindung und Rotationen um C-C-Bindungen innerhalb der Reste R. Die Umlagerungen am Metallatom wurden insbesondere an oktaedrischen Komplexen eingehend untersucht ³⁵⁻⁵¹⁾. Sie erfolgen nach einem trigonalen Twist-Mechanismus ³⁶⁻⁴³⁾ und sind in vielen Fällen rascher als Rotationen um die S_2C-NR_2 -Bindung ^{36-42,52)}. Behinderte Rotation in den Alkylresten des Dithiocarbamato-Liganden wurde bisher nur bei sehr tiefen Temperaturen an Komplexen mit sperrigen Alkylsubstituenten beobachtet ^{41,43,49,53,54)}.



X



XI

R = $CH(CH_3)_2$; R' = H

a

R = $CH(CH_3)C_6H_5$; R' = H

b

Führt man in Dithiocarbamato-Komplexe des Typs X und XI ⁵⁵⁻⁵⁷⁾ am Stickstoffatom verschiedene Reste ein ($R \neq R'$), so ergeben sich infolge der Planarität des Dithiocarbamat-Liganden chirale Moleküle mit Asymmetriezentrum an den Metallatomen.

Sowohl metallzentrierte Umlagerungen (z.B. Drehung des Dithiocarbamat-Liganden um die Metall- S_2C-NR_2 -Achse), als auch Rotationen um die S_2C-NR_2 -Bindung führen zur Racemisierung. Da sich die Konfigurationen am Metallatom in Verbindungen des Typs X als sehr stabil, in Verbindungen des Typs XI dagegen als sehr labil erwiesen hat ^{10,25)}, sollte durch Untersuchung der 1H -NMR-Koaleszenz diastereotoper Gruppen eine Entscheidung über die relativen Geschwindigkeiten der metallzentrierten Umlagerung und der Rotation um die S_2C-NR_2 -Achse in den Eisen- und Molybdän-Komplexen X und XI möglich sein.

3.1 Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Um neben dem H-Atom die Substituenten Isopropyl bzw. S- α -Phenyläthyl am N-Atom einzuführen, wurden zunächst Isopropylamin bzw. S-(-)- α -Phenyläthylamin mit CS_2 bzw. $CS_2/NaOH$ umgesetzt. Die dabei entstehenden Dithiocarbamatsalze reagieren mit $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ bzw. $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ unter Bildung der Komplexe Xa, XIa bzw. XIb, die den Dithiocarbamat-Liganden als Chelatliganden enthalten ⁵⁵⁻⁵⁷⁾. Sie lassen sich durch Säulenchromatographie und Hochvakuumsublimation reinigen. Bei der Umsetzung von $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ mit Natrium-N-Isopropyl-

dithiocarbamat entstehen außerdem größere Mengen des Komplexes $C_5H_5Fe(CO)_2SCSNHCH(CH_3)_2$, in dem der Dithiocarbamatligand nur eine Koordinationsstelle am Eisen besetzt ⁵⁸⁾.

Tab. 5 IR-Spektren (cm^{-1}) der Verbindungen X, XIa und XIb, aufgenommen in KBr

	ν_{CO}	ν_{CN}	ν_{NH}
Xa	1932 vs	1515 s	3281 s
XIa	1950, 1859 vs	1502 s	3346 s
XIb	1940, 1840 vs	1496 vs	3340 vs

Tab. 6 Massenspektren ^{a,b)} der Verbindungen Xa, XIa und XIb. m/e-Werte (rel. Int. %)

	$[M]^+$	$[M-CO]^+$	$[M-2CO]^+$	$[C_5H_5Me]^+$	$[Me]^+$
Xa	283 (28)	255 (100)	—	121 (70)	56 (41)
XIa	353 (28)	325 (10)	297 (100)	163 (8)	—
XIb	415 (30)	387 (12)	359 (100)	163 (4)	—

a) Bez. auf ^{98}Mo bzw. ^{56}Fe

b) $[M]^+$ = Molekülion, Me = ^{98}Mo bzw. ^{56}Fe

Die ν_{CO} -, ν_{CN} - und ν_{NH} -Schwingungen der Komplexe Xa, XIa und XIb sind in Tab. 5 zusammengefaßt. In den Massenspektren treten die Molekülionen und die durch Abspaltung von ein bzw. zwei CO-Gruppen entstehenden Fragmente auf (Tab. 6).

3.2 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen ^{a)}

In den Raumtemperaturspektren der Isopropylverbindungen Xa und XIa findet man neben den Signalen für den C_5H_5 -Liganden, die NH- und CH-Gruppen nur ein Dublett für die beiden diastereotopen Methylgruppen. Das Raumtemperaturspektrum der α -Phenyläthyl-Verbindung XIb enthält für die beiden Diastereomeren, die sich in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden, nur jeweils ein Signal bzw. eine Signalgruppe für die C_5H_5 -, NH-, CH- und CH_3 -Protonen (Tab. 7). Die Signalintensitäten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

Beim Abkühlen tritt in allen Fällen Linienverbreiterung und Aufspaltung ein. In den Spektren der Isopropylverbindungen Xa und XIa erscheinen zwei Dubletts für die diastereotopen Methylgruppen; im Spektrum der S- α -Phenyläthyl-Verbindung XIb (Abb. 3) sind bei -26°C zwei Cyclopentadienylsignale und zwei Methyl-Dubletts vorhanden, die den beiden Diastereomeren A und B zuzuordnen sind. Aus den Integralen ergibt sich ein Diastereomerenverhältnis A/B von 59/41. Beim Aufwärmen verbreitern sich die Signale und es kommt zur Koaleszenz,

^{a)} Herrn T. Burgemeister danke ich für die Durchführung der Koaleszenzmessungen.

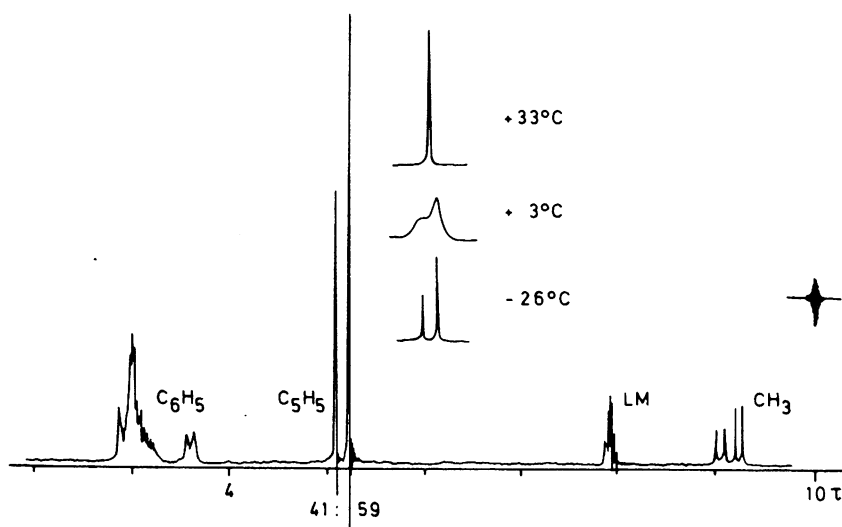


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) der S- α -Phenyläthylverbindung XIIb in Toluol- d_8 bei -26°C , mit angedeuteter Temperaturabhängigkeit der C_5H_5 -Signalgruppe

die bei Xa und XIa auf eine Racemisierung sowie bei XIIb auf eine Epimerisierung zurückzuführen ist.

Zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpien für diese Prozesse wurden folgende Parameter ermittelt: T_c = Koaleszenztemperatur; b_E = Eigenbreite; $\Delta\nu$ = chemische Verschiebung (auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert); K = Gleichgewichtskonstante und k = Geschwindigkeitskonstante. Mit Hilfe der Eyringgleichung läßt sich daraus die freie Aktivierungsenthalpie berechnen ⁵⁹⁻⁶¹) (Tab. 8).

Tab. 7 ^1H -NMR-Daten ^{a)} in τ -Werten der Komplexe Xa, XIa und XIb bei 33°C in Toluol- d_8 -Lösung

	CH_3	CH	C_5H_5	NH	C_6H_5
Xa ^{b)}	$^2_{(6)}9.19$	$^m_{(6)}5.93$	$^1_{(6)}5.65$	2.80	—
XIa ^{b)}	$^2_{(6)}9.19$	$^m_{(6)}5.86$	$^1_{(6)}4.89$	2.36	—
XIb ^{c)}	$^2_{(6.5)}9.04$	d)	$^1_{(6.5)}5.05$	3.66	d)

- a) Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten; m = Multiplett. Ziffern in Klammern: Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$ in Hz
b) Dioxan als Locksignal
c) TMS als Locksignal
d) Überlagerung mit den Lösungsmittelsignalen bzw. anderen Signalen

Tab. 8 Koaleszenzdaten und freie Aktivierungsenthalpie für die Racemisierung bzw. Epimerisierung der Komplexe Xa, XIa und XIb

	T_c [$^{\circ}\text{K}$]	b_E [Hz]	$\Delta\nu$ [Hz]	K	k [sec^{-1}]	ΔG^\ddagger [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]
Xa	314 ± 2	2.5	9.6	1.00	19.0 ± 1	16.6 ± 0.3
XIa	288 ± 2	1.4	4.6	1.00	8.6 ± 1	15.6 ± 0.2
XIb	275 ± 2	1.0	11.5	0.69 ± 0.05	10.4 ± 1 ^{a)} 15.0 ± 1 ^{b)}	14.8 ± 0.2 ^{a)} 14.6 ± 0.2 ^{b)}

a) Umwandlung A \rightarrow B

b) Umwandlung B \rightarrow A

3.3 Diskussion

Die Konfiguration am Eisenatom in Verbindungen mit einem Cyclopentadienylliganden, einer Carbonylgruppe und zwei weiteren voneinander verschiedenen Liganden L und X ist im allgemeinen sehr stabil. Dafür sprechen die steigende Zahl optisch aktiver Komplexe (+)- und (-)- $C_5H_5(CO)LX$ ^{25,62)} und die magnetische Nichtäquivalenz diastereotoper Gruppen in den Substituenten L und X der Verbindungen $C_5H_5Fe(CO)LX$ ^{14, 63-65)}. Im Komplex $C_5H_5Fe(CO)(\pi\text{-allyl})$ nimmt der Allylligand die Koordinationsstellen ein, die in Xa vom Dithiocarbamatliganden besetzt sind. Je nach Stellung der π -Allylgruppe zum Rest des Moleküls sind zwei Isomere möglich, die sich nicht ineinander umwandeln⁶⁶⁾. Daher ist zu erwarten, daß auch in Xa metallzentrierte Umlagerungen sehr langsam sind.

Demgegenüber ist die Konfiguration am Molybdänatom in Verbindungen mit einem Cyclopentadienylliganden, zwei Carbonylgruppen und zwei weiteren voneinander verschiedenen Liganden L und X labil^{10,25)}. In den Verbindungen $C_5H_5Mo(CO)_2LX$ besetzt der Cyclopentadienylring die Spitze und die übrigen vier Liganden die Ecken des Basisquadrats der tetragonalen Pyramide. Innerhalb des Basisquadrats ist rasche cis-trans-Isomerisierung möglich¹⁰⁾. Verhindert man die cis-trans-Isomerisierung, indem man anstelle von L und X Chelatliganden einbaut, so sind intramolekulare Umlagerungen zu beobachten, die bei unsymmetrischen Chelatliganden zur Konfigurationsänderung am Mo-Atom führen²⁵⁾. Auch eine Isomerisierung der Komplexe $C_5H_5Mo(CO)_2(\pi\text{-allyl})$, in denen die π -Allylgruppe

gegenüber dem Molekülrumpf zwei verschiedene Konfigurationen annehmen kann, läßt sich nachweisen⁶⁷⁾. Metallzentrierte Umlagerungen am Mo-Atom in den Verbindungen XIa und XIb sollten daher wesentlich schneller sein als im Fe-Komplex Xa.

Die ΔG^\ddagger -Werte für die Racemisierung der Fe- und Mo-Komplexe Xa und XIa und für die Epimerisierung der Mo-Komplexe XIb liegen zwischen 14.6 und 16.6 Kcal/mol. Das deutet darauf hin, daß in allen drei Fällen der gleiche dynamische Prozeß für die beobachteten Koaleszenzen verantwortlich ist. Da für die Racemisierung des Fe-Komplexes Xa nur die Rotation um die S_2C-NR_2 -Bindung in Frage kommt, dürfte auch die Racemisierung bzw. Epimerisierung der Mo-Komplexe XIa und XIb diesem Mechanismus folgen. Die mögliche Konfigurationsänderung am Mo-Atom ist offensichtlich langsamer als die Rotation um die S_2C-NR_2 -Bindung. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die ΔG^\ddagger -Werte für die Epimerisierung der den Dithiocarbamat-Komplexen ähnlichen Thioamido-Komplexe $C_5H_5Mo(CO)_2SC(R)N-CH(CH_3)(C_6H_5)$ wesentlich größer sind als die für die S_2C-NR_2 -Rotation gefundenen Werte (vgl. Kap. 4.3).

Die Frequenzen der S_2C-NR_2 -Valenzschwingungen in Dithiocarbamat-Komplexen liegen im Bereich zwischen denen der CN-Einfach- und der CN-Doppelbindung. Ein steigender Beitrag der mesomeren Grenzstruktur $S_2\overset{+}{C}=NR_2$ führt sowohl zu einer Zunahme der Valenzfrequenz als auch der Rotationsbehinderung der S_2C-NR_2 -Bindung^{52,55,68)}. Dies wird auch in der Verbindungsreihe Xa, XIa, XIb durch den Gang in den ΔG^\ddagger -Werten und ν_{CN} -Valenzfrequenzen bestätigt (Tab. 5 und 8).

In der quadratisch-pyramidalen Verbindung $(\eta_5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\eta_1\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ ⁵¹⁾ treten an die Stelle der beiden äquatorialen Carbonylgruppen in XI die beiden voneinander verschiedenen Substituenten NO und $\eta_1\text{-C}_5\text{H}_5$. Aufgrund des Asymmetriezentrums am Mo-Atom sind die Methylgruppen des Dithiocarbamatliganden diastereotop. Da die beiden CH_3 -Gruppen auch bei rascher Rotation um die $\text{S}_2\text{C-NR}_2$ -Bindung nicht äquivalent werden, muß man zur Erklärung der beobachteten Koaleszenz zwischen 100-120°C einen Pseudorotationsprozeß und /oder eine Ringöffnung des Chelatliganden annehmen⁵¹⁾.

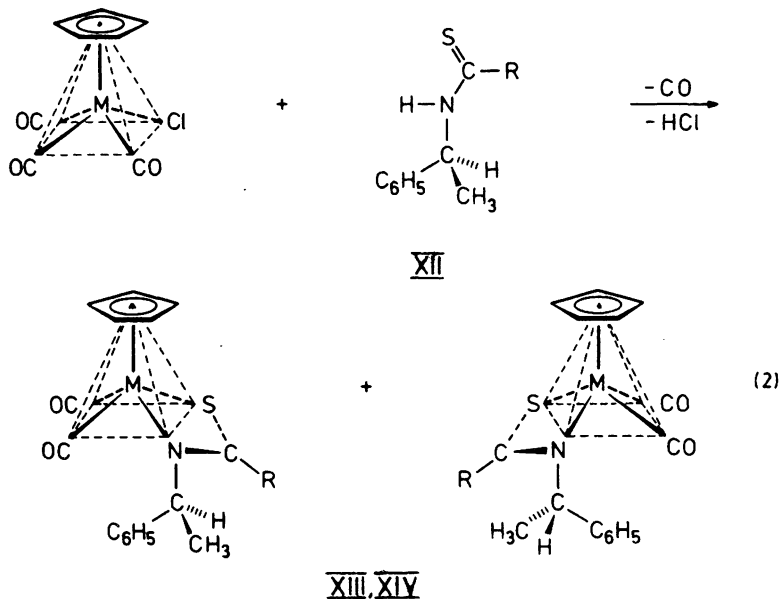
4 Cyclopentadienyl-dicarbonyl-thioamido-Komplexe von Molybdän und Wolfram

In den quadratisch-pyramidalen Verbindungen $C_5H_5Mo(CO)_2LL'$ sollte der Einsatz von Thioamiden $RC(S)NHR^*$ als chirale Liganden LL' eine einfache Möglichkeit bieten, über den Rest R die elektronische und sterische Situation am Reaktionszentrum in weiten Grenzen zu variieren. Thioamide $RC(S)NH_2$ können als einzähniger Substituent mit Schwefel oder als Chelatbildner unter zusätzlicher Beteiligung des N-Atoms reagieren^{69,70}). Die Umsetzung mit $Mn(CO)_5Br$ erfolgt entsprechend entweder unter zweifacher CO-Substitution zu nur über S koordinierten Disubstitutionsprodukten ($R = CH_3, NH_2$) oder unter HBr- und CO-Abspaltung zu SN-gebundenen viergliedrigen Chelatkomplexen ($R = C_6H_5$)⁷¹). Ähnlich verhält sich $Re(CO)_5Cl$ ⁷²). Alkyl und arylsubstituierte Thioharnstoffe $RNHC(S)NH_2$ reagieren mit Metallcarbonylderivaten nur unter CO-Substitution⁷³⁻⁷⁶).

4.1 Darstellung und Diastereomerentrennung

Die Cyclopentadienyl-tricarbonylchloride von Molybdän und Wolfram reagieren mit Thioamiden $RC(S)NHR^*$, die S-(-)- α -Phenyläthylamin als Aminkomponente R^* enthalten, einheitlich unter CO- und HCl-Abspaltung (Gl. 2). Lediglich bei der Umsetzung von $C_5H_5W(CO)_3Cl$ mit dem Thiobenzamid XIIc entsteht in niedrigen Ausbeuten zusätzlich ein ortho-metallierter

Komplex, der über ein ortho-Phenyl-C-Atom sowie vermutlich über das S-Atom koordiniert ist ⁷⁷⁾. Die ortho-metallierte Verbindung bildet sich auch bei der Reaktion von $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]$ mit 2-Brom-thiobenzamid ⁷⁷⁾.



M	Mo	W
	<u>XIII</u>	<u>XIV</u>

R	H	CH ₃	C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₄ -OCH ₃	1-C ₁₀ H ₇	2-C ₁₀ H ₇	NHCH(CH ₃)C ₆ H ₅
	a	b	c	d	e	f	g

Sämtliche Reaktionen wurden in Pyridin bei 120°C durchgeführt. Die Ausbeuten der Molybdän-Komplexe XIIIa-g betragen 20 bis 40 %, die der Wolframverbindungen XIVa-c 30 bis 55 %. Die mikrokristallinen Komplexe sind bis auf die hellrote Ver-

bindung XIIIg ocker bis orangebraun gefärbt. Sie sind in festem Zustand längere Zeit luftstabil, in Lösung dagegen luft- und mäßig lichtempfindlich.

In den Diastereomerenpaaren (+)-XIII/(-)-XIII und (+)-XIV/(-)-XIV überwiegt in der Regel ein Diastereomeres, wie durch ^1H -NMR-spektroskopische Messungen gezeigt werden kann. Die Diastereomeren lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Pentan-Gemischen trennen. Mit Ausnahme der Komplexe XIIIId, XIIIe und XIIIf sind jeweils in der ersten schwerlöslichen Fraktion die (+) $_{365}$ -Diastereomeren angereichert, die man meist schon nach einer weiteren Umkristallisation als braunrote bis rote Prismen oder Nadeln optisch rein erhält. Bei der Kristallisation der Verbindungen XIIIId, XIIIe und XIIIf fallen in der schwerlöslichen Fraktion bevorzugt die (-) $_{365}$ -Komponenten an, im Fall von XIIIe nahezu quantitativ. Die Mutterlaugen der ersten Kristallisation enthalten die leichter löslichen Diastereomeren angereichert, die im Falle der Verbindungen XIIIe und XIIIg auch optisch rein isoliert wurden. Die spezifischen Drehwerte sind in Tab. 9 aufgeführt. Eine Zuordnung der Konfigurationen in Gl. 2 kann noch nicht erfolgen. Eine röntgenographische Bestimmung der absoluten Konfiguration des (+) $_{365}$ -Thioacetamido-Komplexes XIIIb ist im Gange.

Tab. 9 Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ der optisch rein isolierten Mo- und W-Thioamido-Komplexe XIII und XIV, gemessen in Toluollösung (c = 1 mg / 3 ml), Schichtdicke 1 cm

λ [nm]	365	436	546	578	opt. Reinh. (%)
(+)-XIIIa	+7155°	-1255°	-875°	-490°	100
(+)-XIIIb	+7415°	-780°	-1045°	-470°	100
(+)-XIIIc	+5680°	a)	-980°	-620°	100
(-)-XIIId	-3340°	a)	+1405°	+955°	100
(+)-XIIIe	+3135°	-560°	-560°	-400°	100
(-)-XIIIe	-4040°	a)	+955°	+665°	100
(+)-XIIIIf	+2050°	-48°	-525°	-285°	52
(-)-XIIIIf	-1225°	-305°	+1285°	+890°	94
(+)-XIIIg	+2440°	-890°	-75°	a)	90
(-)-XIIIg	-1305°	+1480°	+640°	+400°	90
(+)-XIVa b)	+4775°	-380°	-445°	-265°	100
(+)-XIVb	+5530°	-370°	-565°	-350°	100
(+)-XIVc	+3170°	+570°	-610°	-345°	95

a) Sehr kleine Drehwinkel

b) Gemessen bei 5°C

4.2 Beschreibung und Diskussion der Spektren

4.2.1 Infrarot-Spektren

Die KBr-Spektren der neu dargestellten Komplexe XIII und XIV enthalten zwei Carbonyl-Banden, die im Bereich 1925 bis 1955 und 1820 bis 1863 cm^{-1} auftreten. Die relativ niedrige Lage der CO-Banden in den IR-Spektren deutet auf eine beträchtliche Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom durch den Thioamidliganden (Tab. 22). Die für die Thioamidgruppierung charakteristischen Banden ⁷⁸⁾ sind in den Komplexen gegenüber den freien Liganden bis zu 20 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Während bisher keine oder nur geringfügige Unterschiede in den ν_{CO} -Frequenzen von Diastereomeren des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LL}'$ festgestellt wurden ²⁰⁾, unterscheiden sich die Diastereomeren der Thioharnstoffverbindung XIIIg in ihren ν_{NH} - und ν_{CO} -Frequenzen um 14 bzw. 10 cm^{-1} .

4.2.2 Elektronen- und CD-Spektren

Die Elektronenspektren der Komplexe XIII und XIV (Tab. 23) weisen zwei Maxima auf, von denen das schwächere in manchen Fällen nur als Schulter ausgeprägt ist. Einigen repräsentativen Beispielen in Abb. 4 sind in Abb. 5 die entsprechenden CD-Spektren gegenübergestellt.

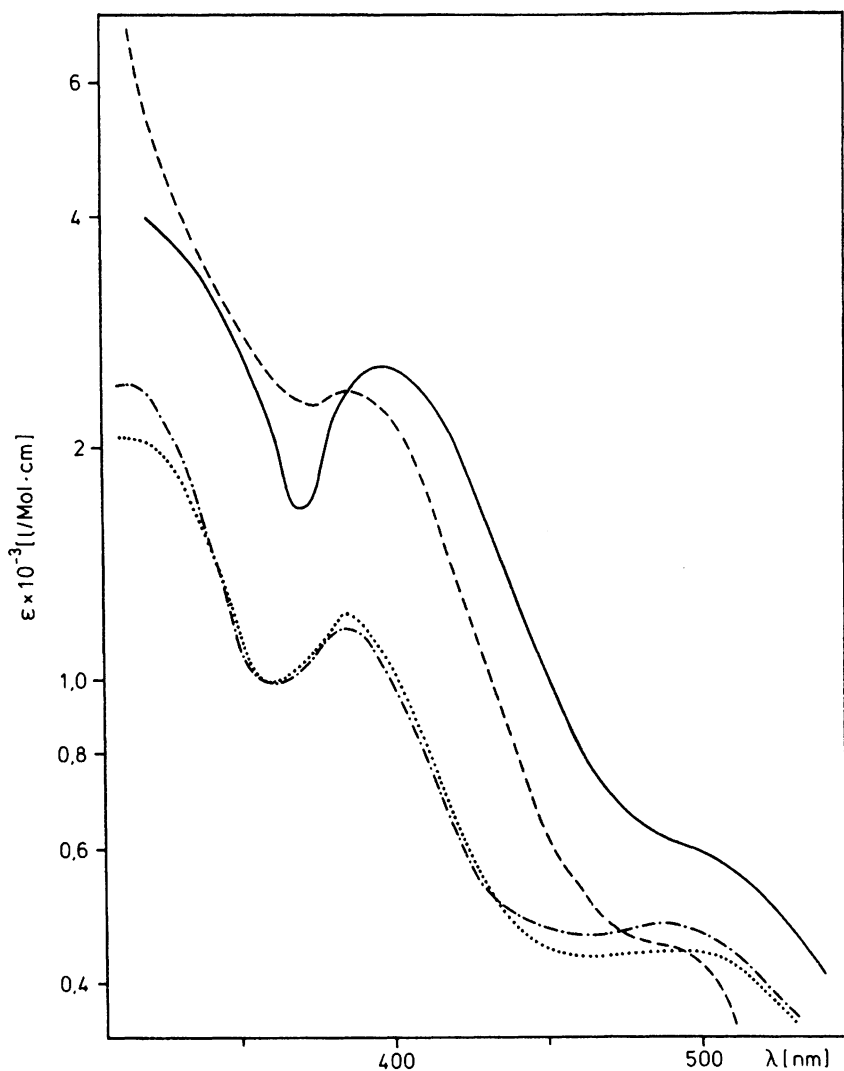


Abb. 4 Elektronenspektren der Molybdän-thioamido-Komplexe
XIIIa =, XIIIb = -.-.-., XIIIc = ———, XIIIe = -----. Aufgenommen in ca. 10^{-3} m Dioxanlösung.

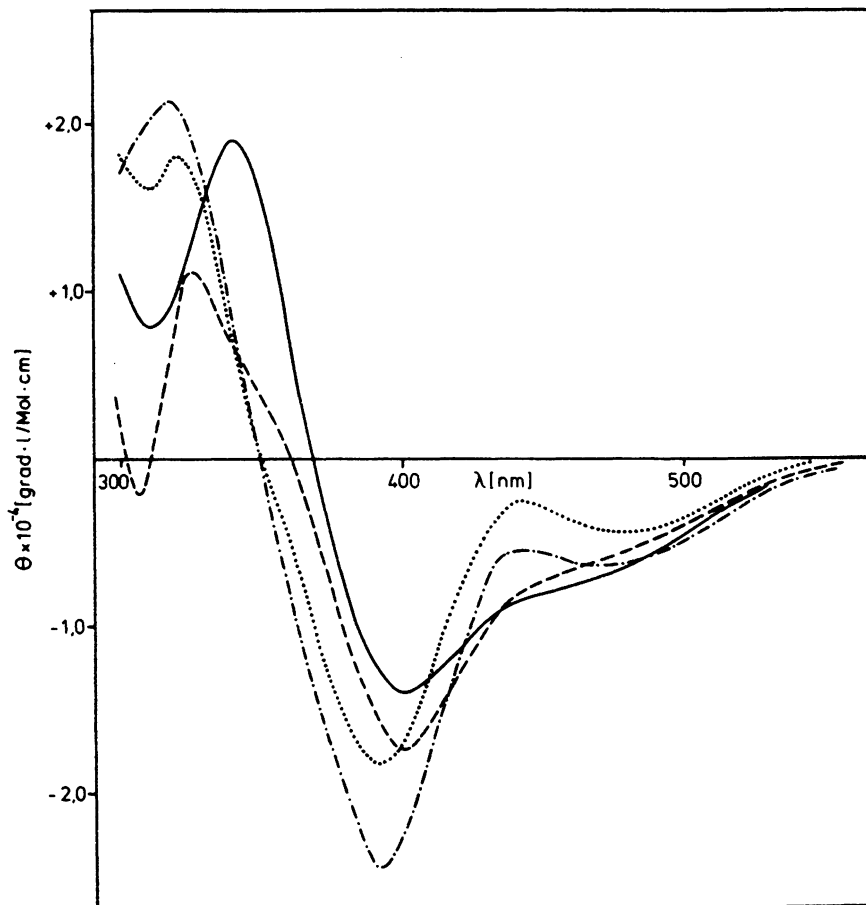


Abb. 5 CD-Spektren der (+)₃₆₅-Molybdän-thioamido-Komplexe
 XIIIa =, XIIIb = -.-.-., XIIIc = ———, XIIIe = -----. Aufgenommen in ca. 10^{-3} m Toluollösung.

4.2.3 ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 10) der (+)- und (-)-drehenden Diastereomeren unterscheiden sich in den chemischen Verschiebungen der Signale des Cyclopentadienylrestes, der Methylgruppen des Phenyläthylrestes sowie charakteristischer Substituenten wie $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ oder $-\text{OCH}_3$. In dem Thioharnstoffkomplex XIIIg erscheinen für die Methylsignale der beiden verschiedenen Phenyläthylreste an den koordinierten bzw. nichtkoordinierten N-Atomen zwei Dubletts mit einer Differenz von 12.6 Hz in den chemischen Verschiebungen, das NH-Proton ist überlagert. Die Singulets der $\text{H}-$, CH_3- , $\text{CH}_3\text{O}-$ oder C_5H_5- Protonen können zur Bestimmung der optischen Reinheit herangezogen werden. Die optisch reinen Diastereomeren wurden je nach ihrer Konfigurationsstabilität in CDCl_3 bei Temperaturen von -10 bis $+33^\circ\text{C}$ vermessen (Tab. 10).

Sämtliche Diastereomerenpaare der neu dargestellten Verbindungen enthalten für die C_5H_5 -Protonen je zwei Singulets. Eine Ausnahme bildet die 1-Naphthylverbindung XIIIe, in deren ^1H -NMR-Spektrum vier C_5H_5 -Signale erscheinen. Diese Verdoppelung wird dem Auftreten von Atropisomeren mit zwei verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des 1-Naphthylrings zugeschrieben. Wie in Kap. 6 näher ausgeführt wird, lassen sich am Komplex XIIIe mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie zwei voneinander unabhängige dynamische Prozesse verfolgen: 1) Die Umwandlung der Atropisomeren durch 1-Naphthylrotation und 2) die Epimerisierung der reinen Diastereomeren über eine metallzentrierte Umlagerung.

Eine genauere Untersuchung des ^1H -NMR-Spektrums der Thioformamid-Verbindung XIVa zeigt für das Thioamidproton sowie für die Cyclopentadienylprotonen Satelliten, die einer Kopplung mit ^{183}W zuzuschreiben sind. Die Kopplungskonstanten betragen $J_{\text{W-H}} = 8 \text{ Hz}$ und $J_{\text{W-C}_5\text{H}_5} = 1.5 \text{ Hz}$. Sie unterscheiden sich nur wenig für die einzelnen Diastereomeren. Über die Kopplung $^{183}\text{W-C}_5\text{H}_5$ ist bereits berichtet worden ⁸⁴⁾. Zusätzlich ist, wie auch im entsprechenden Mo-Komplex XIIIa, eine schwache Kopplung zwischen dem Methinproton des Phenyläthylrestes und dem Thioamidproton von 0.66 bzw. 1.1 Hz zu beobachten. Dieses Proton ist im Komplex XIVa um ca. 1 ppm nach tieferem Feld gegenüber der Verbindung XIIIa verschoben.

4.2.4 Massenspektren

Der Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer ist bereits an vielen Beispielen eingehend untersucht worden ⁷⁹⁾. Die Massenspektren quadratisch-pyramidalen Komplexe vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{LL}'$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit verschiedenen Chelatliganden LL' sind dagegen meist nur zur Ergänzung der analytischen Daten herangezogen worden ^{26,80-82)}. In den vorliegenden Thioamido-Komplexen XIII und XIV von Molybdän und Wolfram treten für alle Ligandentypen neben gemeinsam verlaufenden Fragmentierungen zusätzlich Umlagerungen auf. Die Wahrscheinlichkeit der aufgestellten Mechanismen wird durch die Vielfalt der eingesetzten Liganden gesichert (Abb. 6). Die m/e -Werte und Intensitäten der im Fragmentierungsschema aufgeführten Bruchstücke finden sich in den Tab. 24 und 25.

Tab. 10 ^1H -NMR-Spektren der Thioamidokomplexe XIIIa-g und XIVa-c:
 τ -Werte und Multiplizitäten ^{a)}

Verbindung	$\text{CH}_3^{\text{b)}$	CH_3	CH_3O	$\text{CH}^{\text{b)}$	CH	C_5H_5	$\text{CH}_{\text{Arom.}}$	Bemerkungen ^{c)}
(+)-XIIIa	28.44	-	-	5.44 ^{d)}	1.23 ^{d)}	4.97	^m 2.63	CDCl_3 ; T-60, -8°C
(-)-XIIIa	28.52	-	-	5.44 ^{d)}	1.18 ^{d)}	4.91	^m 2.70	CDCl_3 ; T-60
(+)-XIIIb	28.47	7.74	-	4.98 ^{e)}	-	5.09	^m 2.62	CDCl_3 ; WH-90, 25°C
(-)-XIIIb	28.57	8.04	-	-	-	4.51	^m 2.67	CDCl_3 ; T-60
(+)-XIIIc	28.49	-	-	4.75 ^{e)}	-	5.10	^m 2.64	CDCl_3 ; T-60
(-)-XIIIc	28.55	-	-	-	-	4.51	^m 2.81	CDCl_3 ; T-60
(+)-XIIId	28.47	-	6.19	4.68	-	5.11	^m 2.77 ^{f)}	CDCl_3 ; T-60
(-)-XIIId	28.51	-	6.22	4.70	-	4.47	^m 2.88 ^{f)}	CDCl_3 ; WH-90, 0°C
(+)-XIIIe, A	28.69	-	-	e)	-	5.05	^m 2.29-2.87	CDCl_3 ; WH-90, 25°C
B	28.61	-	-	e)	-	5.08	^m 2.29-2.87	
A	28.89	-	-	e)	-	5.59	^m 2.87	
B	28.85	-	-	e)	-	5.50	^m 2.87	
(-)-XIIIe, A	28.70	-	-	4.58 ^{e)}	-	4.38	^m 2.22-3.14	CDCl_3 ; WH-90, -10°C
B	28.72	-	-	-	-	4.46	^m 2.22-3.14	
(+)-XIIIIf	28.44	-	-	4.68	-	5.08	^m 2.17-2.79	CDCl_3 ; T-60
(-)-XIIIIf	28.48	-	-	4.69	-	4.42	^m 2.15-2.95	CDCl_3 ; WH-90, 0°C

Tab. 10 (Fortsetzung)

Verbindung	CH ₃ ^{b)}	CH ₃	CH ₃ O	CH ^{b)}	CH	C ₅ H ₅	CH _{Arom.}	Bemerkungen ^{c)}
(+)-XIIIg	² 8.81 ² 8.60	-	-	e)	-	4.77	^m 3.03	CDCl ₃ ; WH-90, 8°C
(-)-XIIIg	² 8.72 ² 8.61	-	-	e)	-	4.45	^m 2.79	CDCl ₃ ; T-60
(+)-XIVa	² 8.46	-	-	^{5.36} ^{d)}	^{0.23} ^{d)}	4.77	^m 2.61	CDCl ₃ ; WH-90, 0°C
(-)-XIVa	² 8.53	-	-	e)	^{0.11} ^{d)}	4.76	^m 2.62	CDCl ₃ ; WH-90, 26°C
(+)-XIVb	² 8.49	7.77	-	e)	-	4.98	^m 2.67	CDCl ₃ ; T-60
(-)-XIVb	² 8.57	8.15	-	e)	-	4.40	^m 2.71	CDCl ₃ ; T-60
(+)-XIVc	² 8.50	-	-	^{4.75} ^{e)}	-	4.99	^m 2.67	CDCl ₃ ; T-60
(-)-XIVc	² 8.51	-	-	e)	-	4.38	^m 2.67	CDCl ₃ ; T-60

a) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten, m = Multipllett mit angegebenem Schwerpunkt; keine Angaben: Singulett. b) Phenyläthylrest. c) Lösungsmittel, Standard i-TMS; Geräte: Varian T-60 (Meßtemperatur 33°C) und Bruker WH-90 (variable Temperatur). d) Siehe Text. e) Überlagerung durch andere Signale. f) AA'BB'-System überlagert

Vom Molekülion ausgehend zeigen alle untersuchten Mo-Verbindungen eine stufenweise CO-Abspaltung, wobei jedem Übergang ein metastabiler Peak zuzuordnen ist. Bei den W-Komplexen XIVa-c tritt dagegen nur das Bruchstück $[M - 2CO]^+$ auf, mit nur einem metastabilen Peak. Gegen eine für Carbonylverbindungen nicht seltene synchrone Abspaltung beider CO-Gruppen ⁷⁹⁾ spricht das Auftreten eines $[M - CO]^+$ -Fragments mit einer relativen Intensität kleiner als 0.5 %. Die beiden Schritte könnten vielmehr sehr rasch hintereinander ablaufen ⁸³⁾. Das carbonylfreie Bruchstück besitzt drei verschiedene Möglichkeiten, die für alle Reste R gemeinsam auftreten, um zu den stabilen Teilchen $[C_5H_5MS]^+$ bzw. $[C_3H_3MS]^+$ zu gelangen. Auf diesen Wegen sind Umlagerungen zu beobachten, bei denen Fragmente aus dem abgespaltenen Liganden, wie C_2H_4 oder *C_6H_5 , mit dem Zentralmetall rekombinieren.

Während die freien Liganden $RC(S)NHR^*$ bevorzugt ihre Reste R und R^* abspalten und die C-S-Bindung intakt bleibt (Tab. 26), tritt im komplexierten Liganden stets ein Bruch dieser Bindung auf. Die Metall-Schwefel-Bindung ist somit von erheblicher Festigkeit.

4.3 Kinetische Untersuchungen

Die optisch reinen Diastereomeren sind in festem Zustand konfigurationsstabil, epimerisieren jedoch in Lösung nach 1. Ordnung. Die Abnahme des Drehwerts als Funktion der Zeit wurde für den Thioformamid-Komplex (+)-XIIIa in Toluollösung in Schritten von 10°C zwischen 20 und 40°C polarimetrisch verfolgt. Aus der Steigung der Geraden $\log ([\alpha]_t - [\alpha]_\infty)$ gegen die Zeit t werden für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht folgende Geschwindigkeitskonstanten erhalten: $k = 1.125 \times 10^{-4}$ (20°C), $k = 3.793 \times 10^{-4}$ (30°C), $k = 1.341 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (40°C). Die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_A beträgt $22.6 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$, die Aktivierungsparameter nach Eyring lassen sich für $T = 30^\circ\text{C}$ berechnen zu: $\Delta H^\ddagger = 21.9 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -1.74 \pm 0.1 \text{ cal/grd}\cdot\text{mol}$, $\Delta G^\ddagger = 22.5 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$. Für den Vorgang wird wie in den bereits beschriebenen quadratisch-pyramidalen Übergangsmetallkomplexen ein intramolekularer, metallzentrierter Verlauf angenommen.

Die Verbindungen vom Typ $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{SC(R)NHR}^*$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) epimerisieren verschieden rasch. Vergleicht man die bei 40°C in Toluollösung bestimmten Halbwertszeiten ($c = 1\text{mg}/3\text{ml}$), so läßt sich eine deutliche Abhängigkeit der Epimerisierungsgeschwindigkeit vom Rest R und vom Zentralmetall M erkennen (Tab. 11). Gegenüber dem Substituenten NHR^* epimerisieren die übrigen Verbindungen zwischen 4 und 13 mal so rasch. Die Umlagerung scheint durch Elektronenzug im Sinne eines -I-Effektes gehemmt zu werden. In der aromatischen Reihe sind dage-

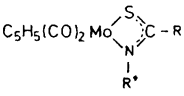
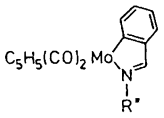
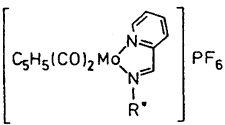
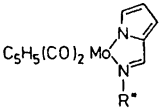
gen nur geringe Unterschiede zu erkennen. Die CH_3O -Gruppe als +M-Substituent wie auch die ankondensierten Benzolringe in den Naphthylresten wirken leicht beschleunigend gegenüber dem unsubstituierten Aromaten. Sterische Einflüsse, die eine sehr große Rolle spielen können aufgrund von Wechselwirkungen im Übergangszustand ²⁴⁾, lassen sich bei den vorliegenden Verbindungen nur schwer abschätzen. Daß sie eine gewisse Rolle spielen dürften, zeigt die nicht zu erwartende Abstufung der Geschwindigkeiten in der Reihenfolge der Substituenten H-, C_6H_5 -, CH_3 -.

Reiht man die neu dargestellten Cyclopentadienyl-dicarbonylthioamido-molybdän- und -wolfram-Verbindungen XIIIa-g und XIVa,b in die bereits bekannten optisch aktiven Übergangsmetallkomplexe vom quadratisch-pyramidalen Typ ein, so ähnelt ihr kinetisches Verhalten in Lösung stark den Benzaldimin-Verbindungen VIII und IX (Tab. 11). Der kationische Pyridincarbaldimin-Komplex III, der in seiner Reihe das instabilste Derivat darstellt, epimerisiert ca. 13 mal langsamer und der Pyrrolcarbaldimin-Komplex V sogar 48 mal langsamer als der stabilste der Thioamido-Komplexe, XIIIg. Diese krassen Unterschiede werden durch elektronischen und sterischen Einfluß des Chelatliganden diktiert. Die Variation innerhalb einer Substituentenreihe läßt, unter Vernachlässigung der sterischen Effekte, einen verlangsamenden Beitrag ziehender Reste erkennen. Demnach ist die Bereitschaft der Liganden, die Elektronendichte am Zentralmetall zu erhöhen, bei den Benzaldimin-Liganden am größten und nimmt über die Thioamide zu

den Pyridin- und Pyrrolcarbaldiminen rasch ab. Diese Auffassung wird gestützt durch die ν_{CO} -Frequenzen der Infrarotspektren, die im Pyrrolkomplex V um 20 bzw. 80 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen liegen als in dem vergleichbaren Benzaldiminkomplex VIIIc.

Die Konfigurationsstabilität der Wolfram-Komplexe XIVa und XIVb ist geringer als die der entsprechenden Molybdän-Verbindungen XIIIa und XIIIb. Allgemein gilt, daß der Einfluß des Zentralmetalls auf die Epimerisierungsgeschwindigkeit innerhalb einer Komplexreihe konstant ist. Beim Vergleich verschiedenartiger Typen läßt sich jedoch kein allgemeingültiges Schema erkennen. Ob die Größe des Chelatrings einen merklichen Einfluß auf die kinetische Stabilität besitzt, ist noch nicht feststellbar, da vergleichbare vier- und fünfgliedrige Systeme noch nicht dargestellt worden sind.

Tab. 11 Halbwertszeiten (Min) der Thioamidokomplexe XIII und XIV, gemessen bei 40°C in Toluollösung, im Vergleich zu den auf 40°C extrapolierten Halbwertszeiten der Komplexe III-V, VIIIc und IXc;
 $R^* = S-CH(CH_3)C_6H_5$

	R	Mo	W
	H	8.6	3.0
	CH ₃	42.0	15.6
	C ₆ H ₅	32.0	-
	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	29.0	-
	1-C ₁₀ H ₇	25.5	-
	2-C ₁₀ H ₇	26.5	-
	NHR	111.4	-
XIII XIV			
VIIIc IXc		1.3 ^{a)}	4.3 ^{a)}
III IV		1431 ^{b)}	226 ^{b)}
V		5300 ^{b)}	-

a) Gemessen in Toluol

b) Gemessen in DMF

5 Optische Induktionen von chiralen Benzaldimin-, Dithio-
carbamat- und Thioamid-Liganden in quadratisch-pyramida-
len Molybdän- und Wolfram-Komplexen

Bei der Einführung eines optisch aktiven Chelatliganden LL' in die quadratisch-pyramidalen Komplexe $C_5H_5Mo(CO)_2LL'$ entstehen zwei Diastereomere (+) und (-), bezogen auf $\lambda = 365 \text{ nm}$, die sich bei höheren Temperaturen bis zur Einstellung des Gleichgewichts ineinander umwandeln. Die Gleichgewichtskonstante, identisch mit dem Isomerenverhältnis, ist ein Maß für die unterschiedliche Bildungstendenz der beiden Konfigurationen am Metallatom unter dem Einfluß des optisch aktiven Liganden LL'. Sie wurde bisher aus den Enddrehwerten der im Polarimeter epimerisierten optisch reinen Diastereomeren bestimmt ²³⁾. Am Beispiel des in $CDCl_3$ -Lösung epimerisierten Thioacetamid-Komplexes XIIIc (Abb. 7) ist ersichtlich, daß das 1H -NMR-Spektrum eine einfachere Bestimmung ermöglicht. Da die Halbwertszeiten für die Konfigurationsänderung am Metallzentrum aus polarimetrischen Messungen bekannt sind, lassen sich nach dem Ablauf von mehr als zehn Halbwertszeiten durch Integration geeigneter Signale die in Tab. 12 angegebenen Gleichgewichtsverhältnisse (+)/(-) ermitteln.

Im Vergleich zu den Schiffbase-Komplexen des ortho-metallierten Benzaldehyds VIIIc und IXc liegen die optischen Induktionen der entsprechenden Derivate der Schiffbasen von Pyridin- und Pyrrol-carbaldehyd-2 III und V mit Werten von 62:38 und 53:47 wesentlich niedriger. Die Gleichgewichtslage hängt nur

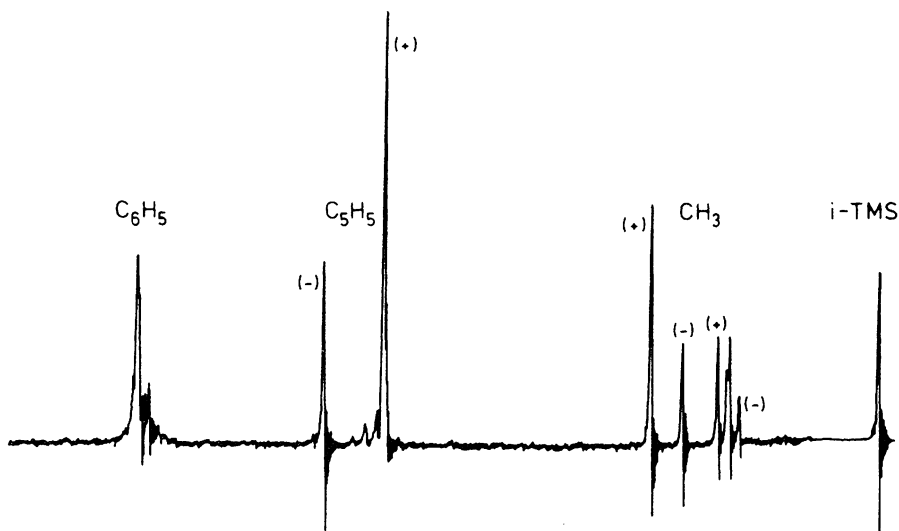


Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) des epimerisierten Mo-Thioacetamid-Komplexes XIIIc in CDCl_3 -Lösung

wenig vom Lösungsmittel ab. So wurden zusätzlich für den Komplex VIIIC in Aceton- d_6 Werte von 67:33 und in Toluol- d_8 von 72:28 gefunden. Obwohl im Dithiocarbamato-Komplex XIb die Asymmetriezentren am Metallatom und im Liganden weit auseinander liegen, wird bei -26°C ein Isomerenverhältnis von 59:41 beobachtet ⁸⁵⁾.

Bei den Thioamido-Komplexen XIIIa-g und XIVa-c variiert die optische Induktion beträchtlich. Während in den Thioameisensäure-Derivaten XIIIa und XIVa die beiden Diastereomeren (+) und (-) nahezu im Verhältnis 1:1 gebildet werden, nimmt die optische Induktion bei zunehmendem Raumbedarf des Restes R zu, bis beim 1-Naphthyl-Derivat XIIIe ein Isomerenverhältnis

Tab. 12 Gleichgewichtsverhältnisse (+)/(-) der Komplexe VIIIc, IXc, XIb, XIIIa-g und XIVa-c in CDCl_3 -Lösung mit Angabe der Epimerisierungstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)

	VIIIc		IXc		XIb	
	71:29		74:26		59:41 ^{a)}	
	(33)		(33)		(-26)	
	a	b	c	d	e	f
XIII	50:50 (40)	69:31 (50)	77:23 (60)	75:25 (55)	87:13 (25)	78:22 (55)
XIV	50:50 (40)	75:25 (40)	83:17 (50)	-	-	-

a) In Toluol- d_8 -Lösung

von 87:13 erreicht wird. In diesem Fall liegt das im Überschuß vorhandene Diastereomere im Gleichgewicht zu 74 % optisch rein vor. Der Ersatz von Molybdän durch Wolfram als Zentralmetall bewirkt in allen untersuchten Verbindungen eine Zunahme der optischen Induktion.

Interessanterweise liegt in sämtlichen untersuchten Komplexen das im ^1H -NMR-Spektrum zum mengenmäßig überwiegenden Isomeren gehörende Cyclopentadienyl-Signal stets bei höherem Feld.

6 1-Naphthylrotationen in quadratisch-pyramidalen Molyb-
dän-thioamido-Komplexen

In den in Kap. 4 beschriebenen Thioamidokomplexen $C_5H_5(CO)_2-MoSC(R)NR^*$ ist das Mo-Atom ein Asymmetriezentrum. In den 1H -NMR-Spektren dieser Komplexe lassen sich für jedes Diastereomerenpaar zwei C_5H_5 -Singulets und zwei CH_3 -Dubletts beobachten. Führt man als Rest R die 1-Naphthyl-Gruppe ein, so verdoppelt sich die Anzahl der Signale (Tab. 10). Dies ist darauf zurückzuführen, daß im Komplex XIIIe für jede Mo-Konfiguration zwei Atropisomere A und B mit unterschiedlicher Stellung der 1-Naphthylreste auftreten. Die in Abb. 8 getroffene Zuordnung ist willkürlich. Die Verhältnisse der Atropisomeren A/B lassen sich im schwerlöslichen Isomeren (-)-XIIIe zu 81:19, im leichtlöslichen Isomeren (+)-XIIIe zu 64:36 bestimmen. Die Aufspaltungen und Intensitätsverhältnisse der Methylsignale entsprechen denen der Cyclopentadienylsignale.

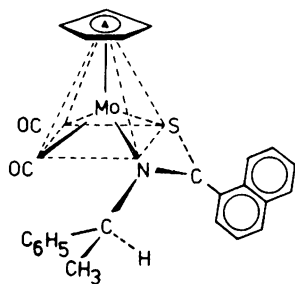
Bei 25°C in $CDCl_3$ -Lösung beobachtet man eine Abnahme der Intensität der C_5H_5 -Signale von optisch reinem (-)-XIIIe, gleichzeitig wachsen die C_5H_5 -Signale von (+)-XIIIe, bis sich bei einem Verhältnis von $(-)/(+) = 13:87$ das Epimerisierungs-gleichgewicht eingestellt hat. Aus der Zeitabhängigkeit der Integrale (51 Messungen ^{a)}) lassen sich mithilfe eines For-

a) Für die Durchführung der Kinetik (Gerät Bruker WH-90)
danke ich Herrn T. Burgemeister.

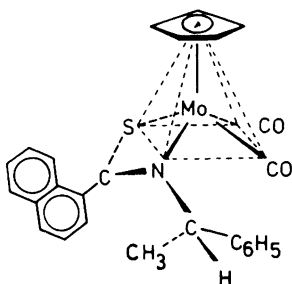
tran-Rechenprogramms ⁸⁶⁾ die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(-) \rightarrow (+)} = 5.36 \times 10^{-5} \pm 0.66 \times 10^{-6} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ und $k_{(+) \rightarrow (-)} = 9.19 \times 10^{-6} \pm 0.23 \times 10^{-6} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ sowie die Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{(-) \rightarrow (+)}^\ddagger = 23.3 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta G_{(+) \rightarrow (-)}^\ddagger = 24.3 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$ berechnen. Mit $184 \pm 2 \text{ Min.}$ liegt die Halbwertszeit für die Annäherung an das Gleichgewicht (-)-XIIIe \rightleftharpoons (+)-XIIIe im Bereich der Epimerisierungsgeschwindigkeiten der bereits beschriebenen Thioamido-Komplexe (Kap. 4.3). Der beobachtete Prozeß wird daher der Konfigurationsänderung am Mo-Atom zugeschrieben.

Beim Erwärmen eines der beiden Diastereomeren in Toluollösung stellt sich rasch das Epimerisierungsgleichgewicht ein ($\tau_{1/2}$ bei 60°C etwa 1.5 Min., extrapoliert). Gleichzeitig verbreitern sich die C_5H_5 -Signale. Bei 63°C kommt es für das im Gleichgewicht dominierende Isomere (+)-XIIIe zur Koaleszenz (Abb. 9a); bei 80°C erhält man für die C_5H_5 -Signale von (+)-XIIIe und (-)-XIIIe je ein Singulett, für die Methylgruppen je ein Dublett (Abb. 9b). Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenthalpien wurden folgende Parameter verwendet ⁸⁷⁾: T_c = Koaleszenztemperatur; b_E = Eigenbreite; $\Delta\nu$ = chemische Verschiebung (auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert); K = Gleichgewichtskonstante. Die Werte sind in Tab. 12 zusammengefaßt. Dieser Prozeß wird der 1-

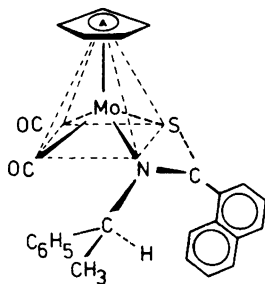
Abb. 8 ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) der epimerisierten Verbindung XIIIe in CDCl_3 -Lösung mit den zugehörigen Isomeren



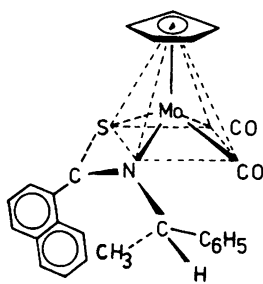
(+)-A



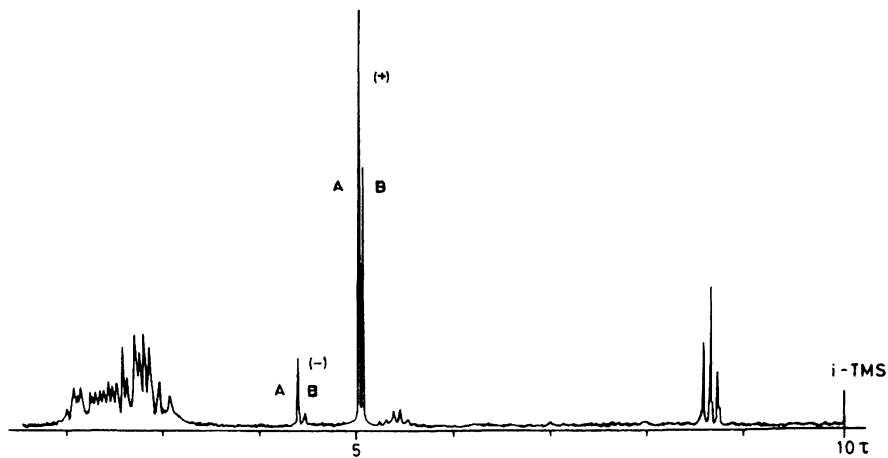
(-)-A



(+)-B



(-)-B



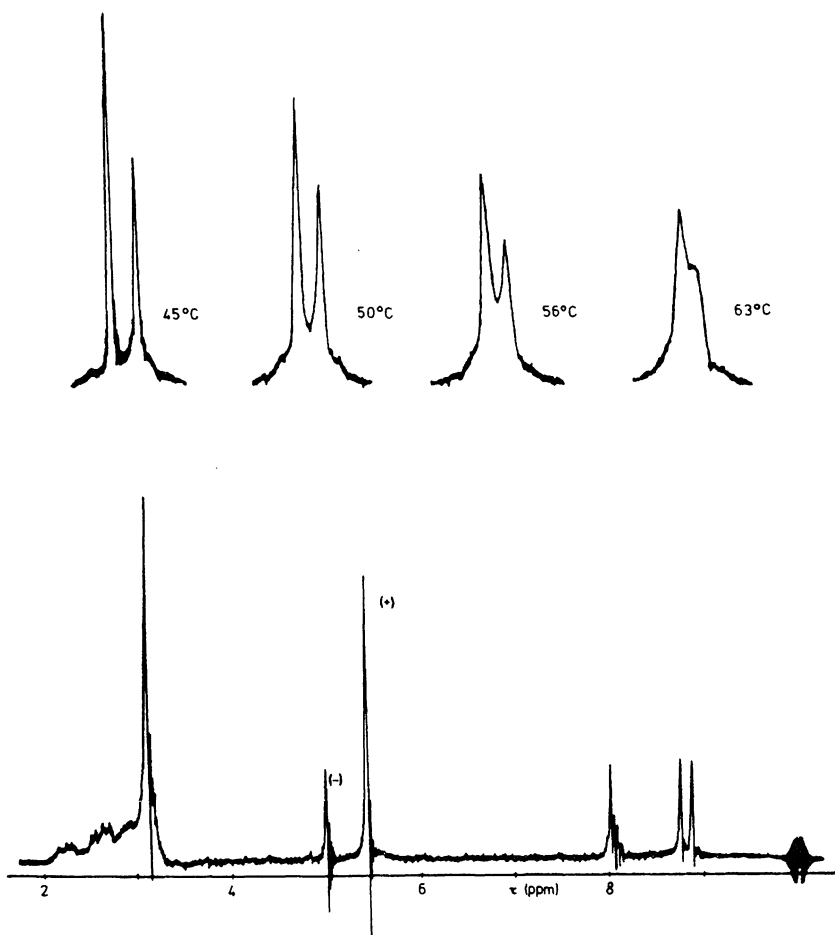
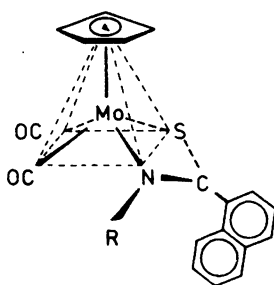


Abb. 9 a) Temperaturabhängigkeit der C_5H_5 -Signale von (+)-XIIIe (oben)
b) Übersichtsspektrum (60 MHz) bei 80°C von XIIIe in Toluol- d_8 -Lösung (unten)

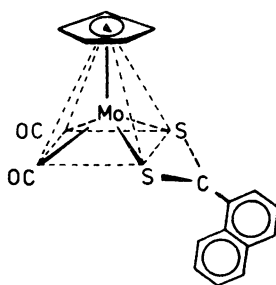
Naphthylrotation in (+)-XIIIe zugeordnet. Wegen der wesentlich geringeren Intensität der C_5H_5 -Signale sind die entsprechenden Werte für (-)-XIIIe nicht genau zu ermitteln.

Im Gegensatz zum 1-Naphthyl-Komplex XIIIe ist eine Rotationsbehinderung der entsprechenden 2-Naphthyl-Verbindung XIIIf nicht nachweisbar. Jedes Diastereomere zeigt nur ein C_5H_5 -Signal, das auch beim Abkühlen in Toluol- d_8 -Lösung auf $-80^\circ C$ nicht aufspaltet.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit von Substituenteneinflüssen bietet sich neben dem Ersatz des Stickstoffatoms in den Mo-Thioamido-Komplexen XIII durch Schwefel eine Variation der am Stickstoff fixierten Reste R in den Verbindungen XV an. Deren Darstellung und Charakterisierung wird im Rahmen einer Zulassungsarbeit beschrieben 88).



XV



XVI

R	a	b	c
	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅

Die Verwendung von Dithiocarbonsäuren als zweizählige Liganden ist bereits länger bekannt ⁸⁹⁾. Der Dithiocarboxylato-Komplex XVI läßt sich nach einem am Mn ⁷¹⁾ und Re ⁷²⁾ erprobten Syntheseprinzip einfach darstellen.

Die Verbindungen XVa-c und XVI liegen als Enantiomerenpaare vor. Sie zeigen bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 -Lösung für die Cyclopentadienyl-Signale nur jeweils ein Singulett. Dieses bleibt bei allen Verbindungen mit Ausnahme von XVc beim Abkühlen auf $-75^\circ C$ erhalten. Bei der Benzylverbindung XVc, die in einem $CDCl_3$ /Toluol- d_8 1:1-Gemisch vermessen wurde, zeigt sich bei $-1^\circ C$ eine Koaleszenz, bei weiterem Abkühlen treten zwei Signale auf für die Atropisomeren A und B in einem Intensitätsverhältnis A/B = 63:37. Die Koaleszenzdaten sind aus Tab. 12 ersichtlich.

Tab. 12 Koaleszenzdaten und freie Aktivierungsenthalpien für die 1-Naphthylrotation in den Komplexen (+)-XIIIe und XVc

	T_c [$^\circ K$]	b_E [Hz]	$\Delta\nu$ [Hz]	K	k [sec^{-1}]	ΔG^\ddagger [$\frac{kcal}{mol}$]	
XIIIe	336 ± 2	0.6	2.6	0.55 ± 0.5	2.31 ± 1	19.2 ± 0.3	a)
					4.32 ± 1	18.8 ± 0.3	b)
XVc	272 ± 2	1.1	5.1	0.59 ± 0.6	2.87 ± 1	15.3 ± 0.3	a)
					4.90 ± 1	15.0 ± 0.3	b)

a) Umwandlung A \rightarrow B

b) Umwandlung B \rightarrow A

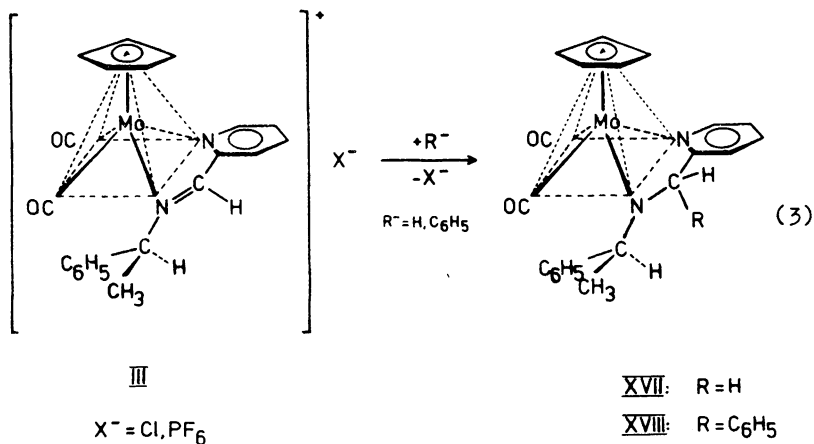
Ein Vergleich der Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger von (+)-XIIIe und XV zeigt, daß die Substitution eines Wasserstoffs durch eine Methylgruppe im Benzyl­liganden eine relativ große Änderung in den Aktivierungsbarrieren nach sich zieht. In den Komplexen mit den sterisch noch weniger anspruchsvollen Liganden a und b sowie in XVI sollte der 1-Naphthylrest rasch rotieren. Es ist aber auch denkbar, daß sich trotz auftretender Rotationshinderung die Cyclopentadienylsignale der beiden Atropisomeren A und B nicht voneinander unterscheiden und daher zusammenfallen.

7 Addition von Nukleophilen an kationische $C_5H_5(CO)_2Mo$ -
Pyridincarbaldimin-Komplexe

Cyclopentadienylcarbonyl-Kationen reagieren mit starken Nukleophilen unter Angriff am Zentralmetall, Carbonylkohlenstoff oder Cyclopentadienylring⁹⁰⁻⁹²). So reagieren $[C_5H_5Mn(CO)(NO)PR_3]PF_6$ -Salze glatt mit den Anionen vom Typ H^- , CH_3^- und $C_6H_5^-$ im Sinne einer Addition an die CO-Gruppe oder einer Anlagerung an den C_5H_5 -Ring zu einem olefinischen exo-Addukt⁹³). Beim Umsatz der optisch reinen Verbindungen bleibt die Konfiguration am Metallatom erhalten^{94,95}). Aus den Cyclopentadienyl-dicarbonyl-pyridincarbaldimin-Komplexen III könnten auf diesem Weg neutrale Verbindungen erhalten werden, deren kinetisches Verhalten von Interesse wäre. Als zusätzliche polare Gruppe bietet die C-N-Doppelbindung eine Möglichkeit für einen konkurrierenden Angriff. Dabei entsteht ein neues optisch aktives Zentrum am Azomethinkohlenstoff. Bei freien, prochiralen Schiffbasen kann die Stereoselektivität der Reaktion mit optisch aktiven Grignardreagentien bis zu 44 % betragen⁹⁶). Da in den Komplexen III die Angriffsrichtungen auf den Azomethinkohlenstoff aufgrund der abschirmenden Wirkung des Cyclopentadienylrings am benachbarten Mo-Asymmetriezentrum ungleich sind, ist die asymmetrische Induktion bei der Umsetzung von III mit achiralen Grignard-Verbindungen und Lithiumorganen von Interesse.

7.1 Darstellung

Das Diastereomerenpaar von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän-(pyridincarbalddehyd-2-S- α -phenyläthyl-imin)-chlorid (+)-III/(-)-III reagiert mit C_6H_5MgBr in siedendem THF in 33 % Ausbeute ausschließlich unter Angriff an der C-N-Doppelbindung zu dem Komplexpaar (+)-XVIII/(-)-XVIII unter Ausbildung eines neuen optisch aktiven Zentrums (Gl. 3). Bei der Umsetzung sind theoretisch vier Isomere, für jede Molybdän-Konfiguration je zwei Orientierungen des neu addierten Aromaten, zu erwarten. Im 1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts sind dagegen nur zwei C_5H_5 -Singulets zu beobachten. Durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Äther/Pentan 2:1 läßt sich das Gemisch in zwei Komponenten trennen, deren spezifische Drehwerte in Toluollösung in Tab. 13 aufgeführt sind. Die im mikrokristallinen Zustand orangefarbenen Verbindungen



sind in Lösung mäßig luftempfindlich, im festen Zustand luftstabil. Kristallin liegen sie in Form zinnoberroter Nadelchen vor.

Tab. 13 Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ von (+)- und (-)-XVIII, gemessen in Toluollösung (0.5 mg/ml), Schichtdicke 0.5 cm

λ [nm]	365	436	546	578
(+)-XVIII	+4525°	+7720°	-3620°	-2270°
(-)-XVIII	-4320°	-7540°	+3440°	+2270°

Die optisch reine Ausgangsverbindung (-)-III steht lediglich als PF_6 -Salz zur Verfügung²⁰⁾, das unter den gleichen Bedingungen nur in 5 %-iger Ausbeute reagiert. Die Umsetzung erfolgt besser mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ in Äther beim langsamen Erwärmen von -78°C auf Raumtemperatur. Sie liefert in 22 % Ausbeute den Komplex (+)-XVIII, der im ^1H -NMR-Spektrum nur ein C_5H_5 -Singulett zeigt. Bei allen bisher untersuchten optisch aktiven Übergangsmetallkomplexen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LL}^*$ unterscheiden sich die Diastereomeren in der chemischen Verschiebung ihrer C_5H_5 -Protonen. Aus dem vorliegenden ^1H -NMR-Spektrum läßt sich auf die stereospezifische Bildung von nur einem Derivat schließen. Modellvorstellungen lassen erwarten, daß der Angriff des Lithiumorganyls ausschließlich von der dem C_5H_5 -Ring abge-

wandten Seite erfolgt ist. Die spezifischen Drehwerte der Ausgangsverbindung ($[\alpha]_{365}^{20} = -4150^\circ$) kehren sich im Lauf der Reaktion um ($[\alpha]_{365}^{20} = +4525^\circ$). Die auf diesem Weg dargestellte Verbindung ist in ihren analytischen und spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem aus dem Diastereomerenpaar der Grignardreaktion durch fraktionierte Kristallisation isolierten Komplex (+)-XVIII.

Die reinen Diastereomeren (+)- und (-)-XVIII zeichnen sich durch eine auffallende Konfigurationsstabilität ihrer Lösungen in Toluol bei 90°C aus. Diese für optisch aktive, pentakoordinierte Übergangsmetallkomplexe bisher einzigartige Stabilität dürfte rein sterischer Natur sein. Eine Bestätigung der asymmetrischen Synthese am Azomethinkohlenstoff soll eine Röntgenstrukturanalyse liefern.

Metallierte Amidine reagieren mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ unter CO- und Cl-Substitution glatt zu NN-koordinierten Komplexen ⁸⁰). Auf diesem Weg sollte sich für die Amido-Komplexe XVIII eine zusätzliche Synthesemöglichkeit ergeben. Die metallierten Schiffbasen aus den Umsetzungen von S-(-)- α -Phenyläthyl-pyridincarbaldimin mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ bzw. LiAlH_4 liefern mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ in THF bei -20°C in zum Teil guten Ausbeuten ein ziegelrotes Produkt, das aus Äther/Pentan in tiefroten blättrigen Spießen kristallisiert. Durch Vergleich von IR-, ^1H -NMR- und Massenspektrum, sowie Schmelzpunkt und Analyse wurde die Verbindung als oktaedrischer Tetracarbonyl-pyridincarbaldimin-molybdän-Komplex identifiziert. Das Produkt ist aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und der Schiffbase wesentlich einfacher darzu-

stellen 97).

Versuche, in den kationischen Verbindungen III die C-N-Doppelbindung mit LiAlH_4 bzw. NaBH_4 zu reduzieren, brachten unter den verschiedensten Bedingungen nur spärlichen Erfolg. Während z.B. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_2\text{H}_4]\text{BF}_4$ mit NaBH_4 sehr leicht zur Äthylverbindung reagiert 98), konnte ein Umsatz zur Verbindung XVII nach Gl. 3 nur zu 1.6 % durch Reduktion des Chlorsids III mit einem leichten Überschuß LiAlH_4 bei -25°C und anschließendem sechsständigen Rühren bei 0°C erreicht werden, wie IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. In der Hauptsache entstehen schwarzbraune bis rotviolette Zersetzungsprodukte.

Das Reaktionsverhalten der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-pyridin-carbaldimin-molybdän-chloride gegenüber Grignardreagentien ändert sich radikal beim Ersatz des S-(-)- α -Phenyläthylrestes in III durch eine Methylgruppe. Die Reaktion mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in THF bei Raumtemperatur und anschließendem kurzzeitigen Sieden verläuft ausschließlich unter Angriff am Carbonylkohlenstoff, wie sich aus IR-Daten schließen läßt. Es lassen sich zwei Produkte isolieren, deren Konstitutionsaufklärung noch nicht abgeschlossen ist. Aus dem Rohprodukt kann man durch Umkristallisieren aus Aceton/Äther 5:1 in ca. 25 % Ausbeute rotorange Plättchen gewinnen, durch Einengen der Mutterlauge erhält man zu ca. 2 % blaue Nadelchen. Auffallenderweise wandelt sich die rote Verbindung in CHCl_3 -Lösung innerhalb 60 Minuten fast quantitativ in die blaue Verbindung um. Die Umlagerung ist sehr stark vom Lösungs-

mittel abhängig und erfolgt in Äther, CH_2Cl_2 , THF und Benzol selbst bei höheren Temperaturen nur schleppend. Für den Reaktionsverlauf kann noch kein zwingender Vorschlag gemacht werden.

7.2 Beschreibung und Diskussion der Spektren

In den Infrarot-Spektren der neu dargestellten Verbindungen XVII und XVIII tritt eine relativ große Verschiebung der ν_{CO} -Frequenzen um 60 bzw. 90 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber der Ausgangsverbindung III auf ²⁰⁾. Die sehr tiefe Lage der beiden Carbonylbanden bei 1920 und 1815 cm^{-1} zeugt von einer beträchtlichen Erhöhung der Ladungsdichte am Zentralmetall. Für diesen Effekt ist die Umwandlung des Azomethinstickstoffs in ein sp^3 -Zentrum mit einem freien Elektronenpaar verantwortlich. Die bei 1614 cm^{-1} früher einer C-N-Doppelbindung zugeordnete Schwingungsfrequenz ²⁰⁾ wird nach 1600 cm^{-1} verschoben und bleibt in voller Stärke erhalten. Hierbei dürfte es sich daher um eine C=N-Schwingung des Pyridinsystems handeln, wie auch ein Vergleich mit den schwachen C-N-Doppelbindungsfrequenzen in den ortho-metallierten Schiffbase-Komplexen VIII des Benzaldehyds (Kap. 2.2) nahelegt.

Die ^1H -NMR-Spektren der getrennten Diastereomeren (-)- und (+)-XVIII sind in Tab. 14 aufgeführt. Wie in der Ausgangsverbindung ist für jedes Diastereomere ein scharfes Cyclopentadienyl-Singulett sowie ein Dublett für die Methylgruppe charakteristisch. Die Kopplungskonstante $J_{\text{CH-CH}_3}$ im Phenyl-

äthylrest beträgt 6.5 Hz. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen im Diastereomerenpaar (+)-XVIII/(-)-XVIII sind für die C_5H_5 -Signale mit 24 Hz und für die CH_3 -Signale mit 37 Hz im Verhältnis zur Ausgangsverbindung sehr groß. Bei der Umsetzung der Schiffbase-Komplexe III verschwindet das bei sehr tiefem Feld liegende Azomethinproton; das Methinproton des neuen Asymmetriezentrums kommt unter die Aromatenprotonen zu liegen. Von den Protonen des Pyridinsystems ²⁰⁾ lassen sich nur die Protonen H_3 und H_6 beobachten. Die Integrale sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar.

Tab. 14 1H -NMR-Spektren der Amido-Komplexe XVIII in $CDCl_3$ -lösung: τ -Werte ^{a)} und Multiplizitäten ^{b)}

	CH_3	CH	C_5H_5	C_6H_5	mH_3	mH_3
(-)-XVIII	$^28.91$	$^46.41$	5.34	2.60	3.13	1.79
(+)-XVIII	$^28.29$	$^46.73$	4.93	3.06	c)	1.77

a) Gerät Varian-T-60; Standard i-TMS

b) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten; m = Multiplett (angegeben: Schwerpunkt)

c) Überlagerung durch andere Signale

Bei der Reaktion von optisch reinem (-)-III mit Phenyllithium enthält die neu gebildete Verbindung (+)-XVIII nur ein scharfes Cyclopentadienylsignal.

Die CD-Spektren der Verbindungen (+)-XVIII und (-)-XVIII sind in Abb. 10 wiedergegeben. Wie die spezifischen Drehwerte kehren sich auch die CD-Spektren um, wenn man optisch reines (-)-III zu (+)-XVIII umsetzt. Auffallend ist auch die Verdopplung der Θ -Werte bei ca. 470 nm. Ein derartiges Verhalten ist bisher nur bei Inversionen am Metallzentrum beobachtet worden, wie Umesterungsreaktionen am Eisen ⁹⁹⁾. An optisch aktiven Mangankomplexen mit denselben relativen Konfigurationen treten dagegen ähnliche chiroptische Eigenschaften auf, d.h. die Wellenlängen der Maxima und Vorzeichen der Θ -Werte in den CD-Spektren sind für verschiedene Liganden kaum unterschiedlich ⁹⁴⁾. Im vorliegenden Fall greift das Nukleophil nicht am asymmetrischen Metallzentrum an. Die Konfiguration am Metall sollte daher erhalten bleiben. Dieser Aspekt läßt sich durch die in Arbeit befindliche Röntgenstrukturanalyse klären, zumal die absolute Konfiguration des eingesetzten Materials bekannt ist ²²⁾.

Das Elektronenspektrum von Komplex XVIII (Abb. 11) enthält im sichtbaren Bereich nur mehr ein schwaches Maximum bei 470 nm ($\epsilon = 1077 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$). Im Vergleich zum Ausgangskomplex III ist neben der großen Intensitätsminderung des Hauptmaximums dessen Blauverschiebung um 60 nm zu beobachten.

Das Massenspektrum der Verbindung XVIII enthält neben dem Molekülpeak eine Reihe weiterer Fragmente, deren Zuordnung nur mithilfe eines hochaufgelösten Spektrums möglich wäre.

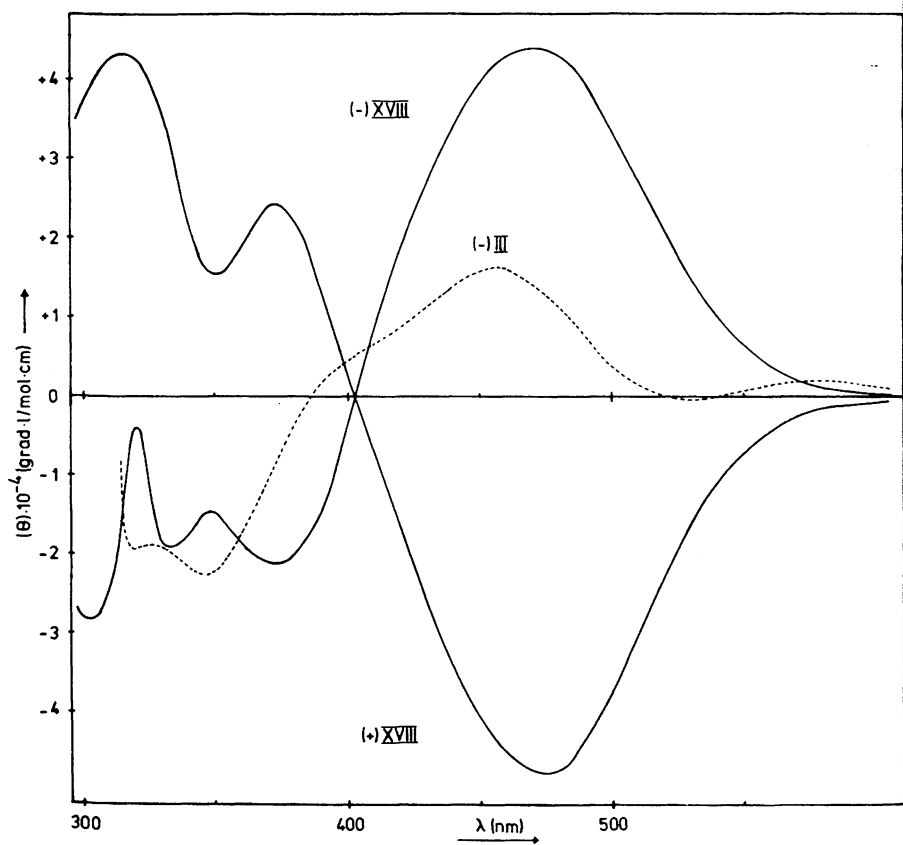


Abb. 10 CD-Spektren der Komplexe (+)- und (-)-XVIII, aufgenommen in ca. 10^{-3} m Toluollösung, sowie der zur asymmetrischen Synthese eingesetzten Verbindung (-)-III (in Aceton)

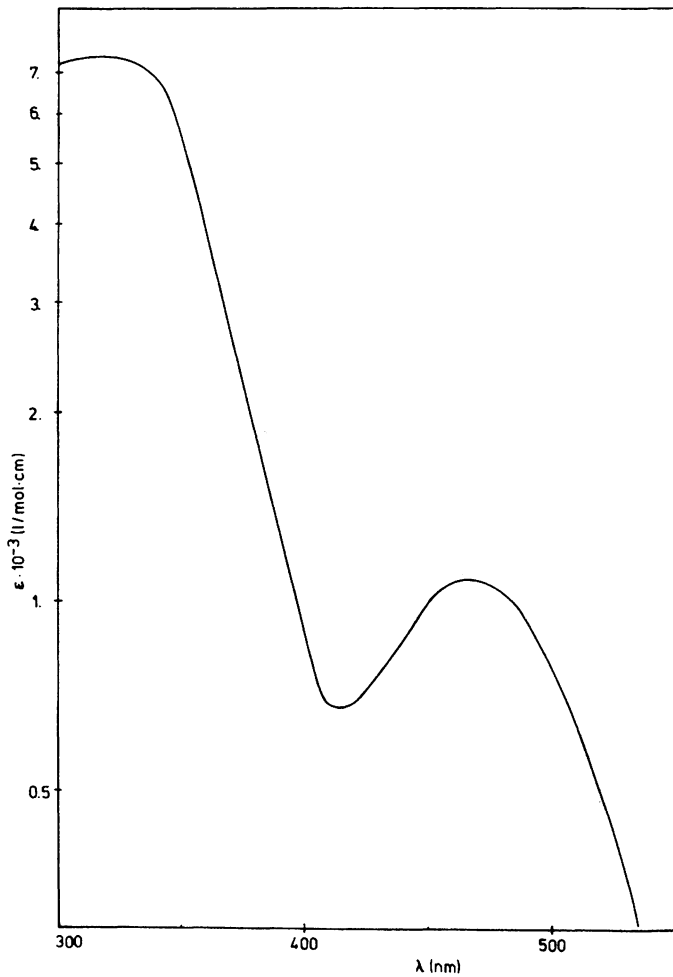


Abb. 11 Elektronenspektrum von Komplex XVIII, aufgenommen
in ca. 10^{-3} m Dioxanlösung

8 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung (Benzol, Diäthyläther, Pentan, Tetrahydrofuran, Toluol), P_2O_5 (Chloroform) oder Molekularsieb ^{*)} (Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Pyridin) getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte, soweit nicht anders angegeben, mit folgenden Geräten:

IR: Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer Modell 325;

1H -NMR: VARIAN-Spektrometer T-60 (Betriebstemperatur 33°C);

Massenspektren: Gerät Atlas CH 5, Direkteinlaß-System, nominale Elektronenenergie $P = 70$ eV;

CD: Roussel-Dichrographie CD 185;

UV: Cary-14-Recording-Spectrophotometer.

Spezifische Drehwerte und kinetische Untersuchungen wurden an Polarimetern der Firma Perkin-Elmer, Modelle 141 M und 241 M durchgeführt.

Für alle Messungen wurden als Lösungsmittel stickstoffgesättigte UVASOLE der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet.

Folgenden Herren bin ich zwecks Durchführung von Messungen zu Dank verpflichtet: T. Burgemeister (1H -NMR-Spektren XL-

^{*)} Molekularsieb 3 Å ⁰ (Perlform, etwa 2 mm)

100, WH-90), E. Fischer (Massenspektren), G. Herzog (IR-, UV-Spektren), K. Mayer (Massenspektren). Die Durchführung der Analysen besorgten Ilse Esprester und G. Wandering.

8.1 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

Als Aminkomponente in allen dargestellten optisch aktiven Chelatliganden wurde S-(-)- α -Phenyläthylamin eingesetzt *).

8.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Schiffschen Basen ¹⁰⁰⁾

Äquimolare Mengen der in handelsüblichen Qualitäten eingesetzten Amine und Aldehyde werden gemischt und 30 Min. bei 80°C gerührt. Das entstandene Reaktionswasser wird azeotrop durch Zugabe von Toluol (5 ml/mmol) entfernt. Die als zähe Öle anfallenden Kondensationsprodukte werden in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rohprodukte werden ohne weitere Reinigung zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt.

8.1.2 Darstellung der Dithiocarbamate

N-Isopropyl-natrium-dithiocarbamat ^{101,102)}. Die Lösung von

*) Stiftung der Firma Dynamit Nobel AG

8 g (200 mmol) Ätznatron in 35 ml Wasser wird auf 0°C gekühlt und mit 11.8 g (200 mmol) Isopropylamin versetzt. Dazu tropft man bei 5°C langsam 15.2 g (200 mmol) Schwefelkohlenstoff. Der ausfallende weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält lange, farblose Nadeln, die nach dem Trocknen am Hochvakuum laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Analyse noch ungefähr 1.5 Mol Wasser enthalten (Schmp.: Zers. ab 210°C).

N-Phenyläthyl-phenyläthylammonium-dithiocarbamat. Die für Dithiocarbamate übliche Darstellung in wäßrigem Medium ist auf S-(-)- α -Phenyläthylamin als Aminkomponente nicht übertragbar. Die Verbindung wird daher durch direkten Umsatz von 1.2 g (5 mmol) Amin mit 1.9 g (2.5 mmol) Schwefelkohlenstoff als gelblich weißes Salz erhalten und sofort zum Komplex umgesetzt.

8.1.3 N,N'-Bis-S- α -Phenyläthyl-thioharnstoff, XIIg ¹⁰¹⁾

8 g (200 mmol) NaOH werden in 35 ml Wasser gelöst, auf 0°C gekühlt und langsam mit 25.4 g (200 mmol) S-(-)- α -Phenyläthylamin versetzt. Nach Zugabe von 15.2 g (200 mmol) Schwefelkohlenstoff rührt man die Mischung noch 60 Min. bei Raumtemperatur und saugt anschließend den entstandenen Niederschlag ab. Umkristallisieren aus Essigester/Aceton ergibt lange, farblose Nadeln. Ausbeute 5.5 g (10 % d. Th.).

Schmelzpunkt, analytische Daten und spezifische Drehwerte sind in den Tab. 15 und 16 zusammengefaßt, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten finden sich in Tab. 17.

8.1.4 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioamide
XIIa-f ¹⁰³⁾

31 mmol Säureamid (aus S-(-)- α -Phenyläthylamin und dem betreffenden Säurechlorid in Pyridin, aus Äthanol umkristallisiert *) und 1.5 g (7 mmol) Phosphorpentasulfid werden 60 Min. in 30 ml Pyridin auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und mit KOH schwach alkalisch gemacht. Das ölig abgeschiedene Produkt kristallisiert im Laufe von mehreren Stunden. Die Kristalle werden abgesaugt und aus Äther/Pentan-Gemischen umkristallisiert.

Sollte das Öl keine Kristallisationstendenz zeigen, so kann die Verbindung ausgeäthert werden. Die Ätherphase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und mit Aktivkohle gerührt. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden zähflüssigen Öle lassen sich aus Äther/Pentan umkristallisieren. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 60 % der Theorie.

Eigenschaften und analytische Daten sind in Tab. 15 zusammengefaßt. Die spezifischen Drehwerte finden sich mit denen der Säureamide in Tab. 16, die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten in Tab. 17.

*) Das aus Ameisensäureäthylester und dem Amin gewonnene Formamid muß destilliert werden.

Tab. 15 Eigenschaften und analytische Daten der Thioamide XIIa-g

Verbindung	Aussehen/Schmp. (°C)	Summenformel	Molgew. ^{a)}	Analysenwerte		
				C	H	N
XIIa ^{b)}	Bräunliche Nadelchen 50-51	C ₉ H ₁₁ NS	Ber. 165.3 Gef. 167	Ber. 65.38 Gef. 65.44	6.70 6.37	8.47 8.54
XIIb	Braungelbe Spieße 74.5-75.5	C ₁₀ H ₁₃ NS	Ber. 179.2 Gef. 174	Ber. 66.99 Gef. 67.31	7.30 7.30	7.81 7.80
XIIc	Zitronengelbe Nadeln 65-66	C ₁₅ H ₁₅ NS	Ber. 241.3 Gef. 243	Ber. 74.65 Gef. 74.86	6.27 6.17	5.80 5.80
XIId	Blaßgelbe Nadelchen 99-100	C ₁₆ H ₁₇ NOS	Ber. 271.3 Gef. 276	Ber. 70.81 Gef. 71.09	6.31 6.44	5.16 5.17
XIIe	Hellgelbe Flocken 110-111	C ₁₉ H ₁₇ NS	Ber. 291.0 Gef. 288	Ber. 78.31 Gef. 78.35	5.88 5.82	4.81 5.12
XIIIf	Gelbe Nadeln 154.5	C ₁₉ H ₁₇ NS	Ber. 291.0 Gef. 287	Ber. 78.31 Gef. 77.81	5.88 5.76	4.81 4.39
XIIg	Farblose Nadeln 192-194	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S	Ber. 274.1 Gef. 273	Ber. 71.74 Gef. 71.71	7.08 7.07	9.90 9.92

a) Osmometrisch in Chloroform

b) In der Literatur beschrieben mit 50.5-51.5 ¹⁰⁴⁾

Tab. 16 Spezifische Drehwerte $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ der Säureamide ^{a)} und Thioamide ^{b)} (Konzentration c in mg/ml), Schichtdicke 1 cm

Verb.	-X ^{c)}	λ [nm]	365	436	546	578	c[mg/ml]
XIIb	-O		-368°	-214°	-114°	-97.6°	36
XIIc	-O		+132°	+72.9°	+40.0°	+34.5°	12
XIIId	-O		+350°	+181°	+94.0°	+77.0°	10
XIIe	-O		-186°	-112°	-61.9°	-53.7°	2
XIIIf	-O		+576°	+273°	+126°	+109°	7
XIIa ^{d)}	-S		-2525°	-1525°	-644°	-540°	2.3
XIIb	-S		-2665°	-1065°	-450°	-376°	3
XIIc	-S		-19.6°	-382°	-113°	-92.0°	4
XIIId	-S		+1450°	-1355°	-235°	-188°	2
XIIe	-S		-148°	-705°	-245°	-203°	2
XIIIf	-S		+1170°	-1105°	-185°	-137°	3
XIIg	-S		+576°	+287°	+152°	+124°	10

a) Gemessen in Acetonlösung

b) Gemessen in Toluollösung

c) Bezogen auf die Verbindungsklasse RC(X)NHR *

d) Der Ligand epimerisiert bei 21°C mit einer Halbwertszeit von 23 Min. Konfigurationsumwandlungen an Thioamiden sind bereits untersucht ¹⁰⁵⁾.

Tab. 17 ^1H -NMR-Spektren der Thioamide XII in CDCl_3 -Lösung:
 τ -Werte (bezogen auf i-TMS) und Multiplizitäten ^{a)}

	$\text{CH}_3^{\text{b)}$	CH_3	OCH_3	$\text{CH}^{\text{b)}$	CH	NH	$^m\text{C}_{\text{Arom.}}$
XIIa ^{c)}	$^28.43$	-	-	$^44.20$	0.75	1.98	2.71
XIIb	$^28.46$	7.57	-	$^84.28$	-	1.87	2.71
XIIc	$^28.32$	-	-	$^84.18$	-	d)	2.29-2.63
XIId	$^28.33$	-	6.23	$^84.08$	-	d)	2.69
XIIe	$^28.31$	-	-	$^83.96$	-	d)	1.89-2.65
XII f	$^28.30$	-	-	$^84.07$	-	d)	1.95-2.83
XIIg	$^28.53$	-	-	$^84.92$	-	3.18	2.83

a) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten

b) Phenyläthylrest; die Kopplungskonstanten betragen 6.5 - 7.5 Hz

c) Es liegt vorwiegend die cis-Form ¹⁰⁶⁾ vor (ca. 85 %), nach der Isomerisierung (12 Std. bei Raumtemperatur) treten neue Signale auf bei $\tau = 0.93$ (Singulett), 5.27 (Quartett) und 8.44 (Dublett)

d) Überlagerung durch Signale der Aromatenprotonen

8.1.5 Darstellung der 1-Dithionaphthoesäure ¹⁰⁷⁾

Zu einer Grignardlösung aus 1.2 g Magnesium, 100 ml Äther und 10.0 g (0.05 Mol) 1-Bromnaphthalin tropft man bei Raumtemperatur 3.75 g (0.05 Mol) Schwefelkohlenstoff. Nach zwölfstündigem Rühren wird die dunkelgelbe Lösung durch vorsichtige Zugabe von Eis zersetzt, bis deutliche Phasentrennung eintritt. Die dunkelrote wäßrige Phase, die das basische Magnesiumsalz enthält, wird abgetrennt. Durch Zusatz von 30 ml 2n Salzsäure fällt man unter Kühlung ein dunkelrotes Öl, das ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 6.8 g (69 %) der freien Dithionaphthoesäure, die mit 100 ml Äther eine ca. 0.33 molare Lösung ergibt und als solche verwendet wird.

8.2 Darstellung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-molybdän und -wolfram-benzaldimin-Komplexe VIII und IX

8.2.1 Orthometallierung

1.40 g (5 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ ⁶⁾ werden mit 1.3 g (6.5 mmol) Benzal-benzyl-imin in 100 ml Pyridin zwei Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und zweimal über Kieselgel/Benzol chromatographiert. Dabei trennen sich geringe Mengen $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ als karminroter Vorlauf von der langgezogenen rotorange bis gelborange gefärbten Zone des Produktes VIIIb ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Rühren des öligen Rückstands mit Pentan erhält man ein dunkelgelbes

Produkt, das nach Umkristallisieren aus Äther/Pentan 1:1 bernsteinfarbene Prismen liefert. - Ausbeute, Schmelzpunkt und analytische Daten sind in Tab. 18 enthalten.

8.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-benzaldimin-Komplexe VIII und IX

1.8 g bzw. 2.4 g (6.8 mmol) $\text{NaC}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3$ ¹⁰⁸⁾ bzw. $\text{NaC}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3$ ¹⁰⁸⁾ werden mit 6.9 mmol der entsprechenden Schiffbase von 2-Brombenzaldehyd in 200 ml THF bzw. DMF gelöst und zwei Stunden auf 80°C bzw. 120°C erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und auf eine Säule (Kieselgel/Pentan) aufgetragen. Die Elution erfolgt mit Pentan/Benzol 1:2. Dabei läuft eine dunkelrote Zone voraus, die in eine breite orange Zone übergeht. Die zweite Zone wird zur vollständigen Abtrennung des weinroten $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ nochmals über Kieselgel (Pentan/Benzol 1:2) geschickt, wobei sich die verbliebenen geringen Mengen des Dimeren deutlich als roter Vorlauf absetzen und die Produkte in breiten gelb-orangen bzw. orangeroten Zonen laufen. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öle kristallisieren auf Zusatz von Pentan. Die mikrokristallinen Verbindungen VIIIC und IXc enthalten laut ¹H-NMR-Spektrum die den Epimerisierungsgleichgewichten entsprechenden Verhältnisse (+)-VIIIC/(-)-VIIIC und (+)-IXc/(-)-IXc.

Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten finden sich in Tab. 18.

8.2.3 Trennung der Diastereomerenpaare (+)-VIIIc/(-)-VIIIc
und (+)-IXc/(-)-IXc

Die bei 365 nm (+)-drehenden Diastereomeren (+)-VIIIc und (+)-IXc reichern sich beim Umkristallisieren der Gleichgewichtsgemische aus Äther/Pentan 1:1 in den schwerlöslichen Fraktionen an und sind relativ leicht erhältlich.

In einem typischen Arbeitsgang werden 400 mg (0.77 mmol) IX in 10 ml Äther gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Zusatz von 10 ml Pentan und Abkühlen auf -25°C bilden sich nach etwa zwei Tagen rubinrote Prismen, die noch weitere zweimal umkristallisiert werden. Dabei erhält man 35 mg (9 %) der Verbindung (+)-IXc, deren spezifischer Drehwert durch weitere Kristallisation nicht mehr zu verbessern ist. Zur Gewinnung des leichter löslichen Isomeren (-)-IXc wird die Mutterlauge der ersten Kristallisation eingeengt. Man erhält so 70 mg (17 %) (-)-IXc.

Tab. 18 Analytische Daten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Komplexe
VIIIa-c und IXc

	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Molgew.	Analysenwerte		
					C	H	N
VIIIa	20	147 (Zers.)	$C_{17}H_{17}NO_2Mo$	363.4	Ber. 56.21 Gef. 56.40	4.72 4.50	3.86 3.77
VIIIb	4 ^{a)}	114 (Zers.)	$C_{21}H_{17}NO_2Mo$	411.3	Ber. 61.32 Gef. 61.35	4.17 4.18	3.40 3.35
VIIIc ^{b)}	19	134 (Zers.)	$C_{22}H_{19}NO_2Mo$	425.3	Ber. 62.12 Gef. 62.14	4.50 4.46	3.29 3.12
IXa	22	157 (Zers.)	$C_{17}H_{17}NO_2W$	451.2	Ber. 45.26 Gef. 45.38	3.80 3.93	3.10 3.15
IXc ^{b)}	11	136 (Zers.)	$C_{22}H_{19}NO_2W$	513.1	Ber. 51.48 Gef. 51.45	3.73 3.73	2.72 2.55

^{a)} Aus der Orthometallierungsreaktion

^{b)} (+)₃₆₅-Diastereomere

Tab. 19 Massenspektren ^{a)} der Komplexe VIIIa-c: m/e-Werte (rel. Int. %)

Ion	VIIIa	VIIIb	VIIIc
M ⁺	365 (41)	413 (18)	427 (18)
[M - CO] ⁺	337 (35)	385 (25)	399 (23)
[M - 2 CO] ⁺	309 (100)	357 (36)	371 (24)
[M - 2 CO - C ₃ H ₆] ⁺	267 (49)	-	-
[M - 2 CO - C ₆ H ₅ CN] ⁺	-	254 (100)	268 (100)
[C ₅ H ₅ MoC ₆ H ₅] ⁺	240 (62)	-	240 (22)
[C ₅ H ₅ Mo] ⁺	163 (22)	163 (12)	163 (15)

a) Bezogen auf ⁹⁸Mo, M⁺ = Molekülion

8.3 Darstellung von Dithiocarbamato-Komplexen

Analytische Daten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Komplexe Xa, XIa und XIb finden sich in Tab. 20

8.3.1 Cyclopentadienyl-carbonyl-N-isopropyl-dithiocarbamato-eisen, Xa

Eine Lösung von 1.1 g (4.7 mmol) $C_5H_5Fe(CO)_2Cl$ ¹⁰⁹⁾ und 1 g (5.5 mmol) Natrium-N-Isopropylthiocarbamat, $NaS_2CNHCH(CH_3)_2$, in 100 ml Aceton wird drei Stunden am Rückfluß erhitzt ^{55,57)}. Nach dem Filtrieren wird die Lösung an Kieselgel/Benzol chromatographiert. Es entwickeln sich zwei Zonen. Die erste gelbbraune Zone enthält 50 mg des Komplexes $C_5H_5Fe(CO)S_2CNHCH(CH_3)_2$ Xa mit zweizählig gebundenem Dithiocarbamat-Liganden. Mit Äther lassen sich aus der zweiten dunkelbraunen Zone 500 mg des Komplexes $C_5H_5Fe(CO)_2S_2CNHCH(CH_3)_2$ mit einzählig gebundenem Dithiocarbamat-Liganden isolieren (Ausbeute 34 %; ν_{CO} 2020, 1995 cm^{-1} ; ν_{CN} 1480 cm^{-1} in KBr) ⁵⁸⁾.

Der bei 110°C im Hochvakuum sublimierbare, dunkelbraune Komplex Xa ist im festen Zustand längere Zeit luftstabil. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln zersetzen sich langsam an der Luft.

8.3.2 Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N-isopropyl-dithiocarbamato-molybdän, XIa

1 g (3.5 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ ⁶⁾ wird mit 0.7 g (3.5 mmol)

Natrium-N-Isopropyldithiocarbamat in 100 ml Acetonitril drei Stunden am Rückfluß gekocht ⁵⁵⁻⁵⁷). Die anschließende Chromatographie an Kieselgel/Benzol liefert eine dunkelrote Zone mit 300 mg des Komplexes $C_5H_5Mo(CO)_2S_2CNHCH(CH_3)_2$ XIa. Luftempfindlichkeit und Flüchtigkeit von XIa analog Xa.

8.3.3 Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-dithiocarbamato-molybdän, XIb

Die Lösung von 1.4 g (5 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ ⁶⁾ und 1.0 g (5 mmol) N-Phenyläthyl-phenyläthylammonium-dithiocarbamat in 100 ml Äthanol wird zwei Stunden am Rückfluß gekocht ⁵⁵⁻⁵⁷). Bei der Chromatographie über Kieselgel/Benzol folgt auf die schwach rote Zone von $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ eine dunkelrote Zone, die 600 mg des rotbraunen sublimierbaren Komplexes XIb enthält.

Tab. 20 Analytische Daten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Komplexe Xa, XIa und XIb

	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Molgew.	Analysenwerte		
					C	H	N
Xa	4	108 (Zers.)	$C_{10}H_{13}NOS_2Fe$	283.2	Ber. 42.40 Gef. 42.20	4.63 4.57	4.94 4.74
XIa	26	152	$C_{11}H_{13}NO_2S_2Mo$	351.3	Ber. 37.80 Gef. 37.69	3.74 3.74	3.99 4.06
XIb	30	124 (Zers.)	$C_{16}H_{15}NO_2S_2Mo$	413.4	Ber. 46.49 Gef. 46.57	3.66 3.66	3.39 3.30

8.4 Cyclopentadienyl-dicarbonyl-thioamido-Komplexe von Molybdän und Wolfram, XIII und XIV

8.4.1 Allgemeine Darstellungsvorschrift

1.1 bzw. 1.5 g (4 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ ⁶⁾ bzw. $C_5H_5W(CO)_3Cl$ ⁷⁾ werden mit 4.1 mmol des entsprechenden Thioamids in 80 ml Pyridin zwei Stunden auf 120°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen. Die erste dunkelrote Zone der Chromatographie an Kieselgel/Benzol enthält die Thioamido-Komplexe, während eine nachfolgende Zone den nicht umgesetzten Liganden enthält. In seltenen Fällen können als Spuren hellrote Zonen von $[C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ bzw. $[C_5H_5W(CO)_3]_2$ beobachtet werden. Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öle kristallisieren beim Rühren mit Pentan. In den mikrokristallinen Verbindungen sind je nach eingesetztem Thioamid die bei 365 nm (+)-drehenden Diastereomeren zum Teil in beträchtlichem Überschuß vorhanden.

8.4.2 Diastereomerentrennung

Allgemeine Vorschrift.

Die Rohprodukte werden bei Raumtemperatur in der kleinstmöglichen Menge Äther gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Zusatz des halben Volumens Pentan kristallisieren bei -25°C zuerst die schwerlöslichen Komponenten aus. Diese enthalten im Fall der Verbindungen XIIIa-c, XIIIg und XIVa-c die bei 365 nm (+)-drehenden und im Gleichgewicht begünstig-

ten Diastereomeren, im Fall der Komplexe XIIIId bis XIIIIf die (-)-drehenden Isomeren. Die Verbindungen sind nach weiteren zwei Kristallisationsschritten optisch rein, d.h. ihre spezifischen Drehwerte ändern sich nicht mehr.

Die Schmelzpunkte und analytischen Daten der optisch rein isolierten Verbindungen finden sich in Tab. 21.

Cyclopentadienyl-dicarbonyl-1-naphthyl-thioamido-molybdän, XIIIe.

700 mg (1.38 mmol) des orangebraunen Rohprodukts werden bei Raumtemperatur in 120 ml Äther gelöst und anschließend über Kieselgel filtriert. Nach Zugabe von 12 ml Pentan kristallisieren bei -25°C im Laufe von mehreren Tagen 50 mg (0.1 mmol, 7 % Ausbeute) des bei 365 nm (-)-drehenden Diastereomeren in Form dunkelrotbrauner Prismen aus. Das erhaltene Produkt ist ^1H -NMR-spektroskopisch optisch rein. Aus der vorsichtig eingeeengten Mutterlauge lassen sich 200 mg (0.4 mmol, 28 % Ausbeute) an rotbraunen Prismen des leichter löslichen Isomeren isolieren.

Tab. 21 Schmelzpunkte und analytische Daten der optisch rein isolierten
Molybdän- und Wolframthioamido-Komplexe XIII und XIV

	Schmp. (°C)	Summenformel	Molgew.	Analysenwerte		
				C	H	N
(+)-XIIIa	92.5	$C_{16}H_{15}NO_2SMo$	381.2	Ber. 50.41 Gef. 50.55	3.97 3.96	3.67 3.72
(+)-XIIIb	155-156	$C_{17}H_{17}NO_2SMo$	395.3	Ber. 51.64 Gef. 51.84	4.33 4.37	3.54 3.54
(+)-XIIIc	126 (Zers.)	$C_{22}H_{19}NO_2SMo$	457.4	Ber. 57.77 Gef. 57.59	4.19 4.22	3.06 3.09
(-)-XIIId	122-123	$C_{23}H_{21}NO_2SMo$	487.4	Ber. 56.67 Gef. 56.54	4.34 4.41	2.87 2.86
(+)-XIIIe	139 (Zers.)	$C_{26}H_{21}NO_2SMo$	507.4	Ber. 61.53 Gef. 61.45	4.17 4.24	2.76 2.75
(-)-XIIIe	155 (Zers.)	$C_{26}H_{21}NO_2SMo$	507.4	Ber. 61.53 Gef. 61.67	4.17 4.15	2.76 2.81
(-)-XIIIIf	130 (Zers.)	$C_{26}H_{21}NO_2SMo$	507.4	Ber. 61.53 Gef. 61.74	4.17 4.39	2.76 2.73
(+)-XIIIg	140 (Zers.)	$C_{24}H_{24}N_2O_2SMo$	500.4	Ber. 57.60 Gef. 57.78	4.83 5.05	6.39 6.41
(-)-XIIIg	140 (Zers.)	$C_{24}H_{24}N_2O_2SMo$	500.4	Ber. 57.60 Gef. 57.76	4.83 5.06	6.39 6.25

Tab. 21 (Fortsetzung)

	Schmp. (°C)	Summenformel	Molgew.	Analysenwerte		
				C	H	N
(+)-XIVa	96	$C_{16}H_{15}NO_2SW$	469.2	Ber. 40.97 Gef. 41.09	3.22 3.14	2.98 3.01
(+)-XIVb	164 (Zers.)	$C_{17}H_{17}NO_2SW$	483.2	Ber. 42.25 Gef. 42.11	3.54 3.22	2.90 2.91
(+)-XIVc	136 (Zers.)	$C_{22}H_{19}NO_2SW$	545.3	Ber. 48.45 Gef. 48.57	3.51 3.54	2.57 2.57

Tab. 22 ν_{NH} , ν_{CO} und $\nu_{\text{N-C-S}}$ -Frequenzen (cm^{-1}) der Thioamido-Komplexe XIII und XIV ^{a)}

	ν_{NH}	ν_{CO}	$\nu_{\text{N-C-S}}$
XIIIa		1955vs, 1863vs ^{b)}	1507s, 1095m
XIIIb		1935vs, 1830vs 1850s	1540m, 1180m
XIIIc		1950vs, 1856s ^{b)}	1519w
XIIId		1940vs, 1850vs	1490m
IIIe		1948vs, 1852vs 1878s	c)
IIIf		1950vs, 1855vs	c)
(+)-IIIg	3405m	1918vs, 1820vs	1552s, 1360m, 1137w
(-)-IIIg	3419m	1928vs, 1829vs	1551s, 1317s
XIVa		1920vs, 1815vs	1500m
XIVb		1920vs, 1810vs	1510w, 1180w
XIVc		1935vs, 1840vs 1820s	1520m

- a) Aufgenommen in KBr
b) In CH_2Cl_2 -Lösung
c) Keine Zuordnung möglich

Tab. 23 Maxima ν (nm) und Intensitäten ϵ (l/mol·cm) der Absorptionsbanden in den Elektronenspektren der Thioamido-Komplexe XIII und XIV (in ca. 10^{-3} m Dioxanlösung)

	λ_1	(ϵ)	λ_2	(ϵ)
XIIIa	385	(1073)	485	(295)
XIIIb	383	(987)	485	(285)
XIIIc	398	(2563)	-	-
XIIId	403	(3438)	-	-
XIIIe	385	(2353)	-	-
XIII f	410	(3578)	-	-
XIIIg	-	-	510	(284)
XIVa	386	(2116)	470	(512)
XIVb	382	(2132)	470	(483)
XIVc	401	(3271)	-	-

Tab. 24 Auszug aus den Massenspektren (70 eV) ^{a)} der Molybdän-thioamido-Komplexe XIIIa-g: m/e-Werte (relative Intensitäten % ^{b)})

Ion	XIIIa	XIIIb	XIIIc	XIId	IIIe	IIIf	IIIg
M ⁺	383 (51)	397 (23)	459 (16)	489 (8)	509 (5)	509 (11)	502 -
[M - CO] ⁺	355 (14)	369 (5)	431 (6)	461 (4)	481 (3)	481 (6)	474 -
[M - 2 CO] ⁺	327 (100)	341 (43)	403 (39)	434 (31)	453 (13)	453 (37)	446 -
[M - 2 CO - RCN] ⁺	300 (69)	300 (39)	300 (47)	300 (49)	300 (45)	300 (52)	c)
[M - 2 CO - C ₆ H ₅ -CH=CH ₂] ⁺	223 d)	237 (8)	299 (17)	329 (4)	349 (3)	349 (9)	c)
[M - 2 CO - C ₆ H ₅ -CH-CH ₃] ⁺	222 -	236 (25)	298 (58)	328 (37)	348 (21)	348 (33)	c)
C ₅ H ₅ MoS(C ₆ H ₅) ⁺	272 (50)	272 (22)	272 (21)	272 (15)	272 (14)	272 (13)	
C ₅ H ₅ MoS(C ₂ H ₄) ⁺	223 d)	223 (1)	223 (0.5)	-	-	-	
C ₅ H ₅ MoSH ⁺	196 (38)	196 (27)	196 (17)	196 (3)	196 (13)	196 (12)	

Tab. 24 (Fortsetzung)

Ion	XIIIa	XIIIb	XIIIc	XIIId	IIIe	IIIf	IIIg
$C_5H_5MoS^+$	195 (75)	195 (100)	195 (100)	195 (100)	195 (100)	195 (100)	
$C_3H_3MoS^+$	169 (6)	169 (14)	169 (11)	169 (9)	169 (10)	169 (8)	

- a) M^+ = Molekülion
- b) Isotopenkorrigiert; bezogen auf $^{98}Mo = 23.8 \%$
- c) Wegen starker Überlagerungen sind keine weiteren Zuordnungen möglich.
- d) $C_5H_5MoS(C_2H_4)^+$ und $C_5H_5MoSCH_2N^+$ mit zusammen 16 % rel. Intensität

Tab. 25 Auszug aus den Massenspektren (70 eV) ^{a)} der Wolfram-thioamido-Komplexe XIVa-c: m/e-Werte (relative Intensitäten % ^{b)})

Ion	XIVa	XIVb	XIVc
M^{+}	459 (44)	483 (75)	545 (37)
$[M - CO]^{+}$	431 c)	455 c)	517 c)
$[M - 2 CO]^{+}$	413 (69)	427 (83)	489 (49)
$[M - 2 CO - RCN]^{+}$	386 (30)	386 (51)	386 (79)
$[M - 2 CO - C_6H_5-CH=CH_2]^{+}$	309 d)	323 (27)	385 (36)
$[M - 2 CO - C_6H_5-\dot{C}H-CH_3]^{+}$	308 (7)	322 (48)	384 (100)
$C_5H_5WS(C_6H_5)^{+}$	358 (52)	358 (82)	358 (46)
$C_5H_5WS(C_2H_4)^{+}$	309 d)	309 (12)	309 (9)
$C_5H_5WSH^{+}$	282 (41)	282 (26)	282 (14)
$C_5H_5WS^{+}$	281 (100)	281 (100)	281 (81)
$C_3H_3WS^{+}$	255 (16)	255 (11)	255 (11)

a) M^{+} = Molekülion

b) Isotopenkorrigiert; bezogen auf $^{184}W = 30.6 \%$

c) Kleiner als 0.5 %

d) $C_5H_5WS(C_2H_4)^{+}$ und $C_5H_5WSCH_2N^{+}$ mit zusammen 76 % rel. Intensität

Tab. 26 Auszug aus den Massenspektren (70 eV) ^{a)} der Thioamide XII: m/e-Werte (relative Intensitäten %, isotonenkorrigiert)

Ion	XIIa	XIIb	XIIc	XIId	XIIe	XII f
M ⁺	165 (72)	179 (25)	271 (100)	291 (73)	291 (46)	
[M - H ⁺] ⁺	164 (14)	178 (2)	270 (13)	290 (7)	290 (7)	
[M - [•] SH] ⁺	132 (49)	146 (23)	238 (84)	258 (7)	258 (32)	
RC(S)NH ⁺	-	74 (6)	166 (4)	186 (21)	186 (1)	
RCS ⁺	-	59 (15)	151 (54)	171 (23)	171 (41)	
RCNH ⁺	-	42 (68)	134 (85)	154 (23)	154 (58)	
R ⁺	-	-	107 (16)	127 (25)	127 (34)	
C ₈ H ₉ ⁺	105 (100)	105 (100)	105 (76)	105 (100)	105 (100)	

^{a)} M⁺ = Molekülion

8.5 Cyclopentadienyl-dicarbonyl-1-naphthyl-dithiocarboxylato-molybdän, XVI

Eine Lösung von 1.7 g (6 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_2Cl$ in 100 ml Äther wird mit 20 ml einer ca. 0.3 m Lösung der 1-Naphthyl-dithiocarbonsäure in Äther versetzt. Die zu Beginn orangerote Lösung wird unter Gasentwicklung rasch dunkelviolet. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Die erste, dunkelvioletrote Zone enthält den gewünschten Komplex. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man aus Äther/Pentan 7:4 um und erhält so 400 mg (16 % d. Th.) analytisch reine, schwarzviolette Nadeln. Schmp. 131 - 132°C (Zers.). IR (KBr): ν_{CO} : 1965, 1900 (Schulter durch Kristalleffekt), 1875 cm^{-1} . - 1H -NMR ($CDCl_3$; i-TMS): $\tau_{C_5H_5} = 14.50$, $\tau_{Arom.} = 2.09 - 2.78$.

$C_{18}H_{12}O_2S_2Mo$ (420.4)

Ber. C 51.43 H 2.88

Gef. C 51.72 H 2.86

Molgewicht 422 (Massenspektroskopisch bzgl. ^{98}Mo)

8.6 Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-N-(α -pyridyl-benzyl)-amido-molybdän, XVIII

8.6.1 Darstellung aus Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-pyridincarbaldimin-molybdän-chlorid und Phenylmagnesiumbromid

1.5 g (3.3 mmol) $C_5H_5(CO)_2Mo$ -pyridincarbaldimin-chlorid ²⁰⁾ werden in 100 ml THF suspendiert. Dazu tropft man bei Raumtemperatur langsam die Mischung aus 4.5 ml einer ca. 3 m Phenyl-Grignardlösung (6.4 mmol) ^{a)} und 50 ml THF. Das Salz geht mit dunkelroter Farbe in Lösung. Die Reaktion wird durch 30 min. leichtes Sieden vervollständigt, wobei sich die Farbe nach Dunkelrotbraun vertieft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in 10 ml Benzol auf und chromatographiert an Kieselgel über eine kurze Säule mit Benzol als Laufmittel. Die erste, rote Zone enthält das gewünschte Produkt, das durch Digerieren mit Pentan 560 mg eines rot-orangen Pulvers liefert (34 % Ausbeute).

Diastereomerentrennung.

Das erhaltene mikrokristalline Rohprodukt wird in 20 ml Äther gelöst, über SiO_2 filtriert und mit 15 ml Pentan versetzt. Bei $-25^\circ C$ fällt als schwerlöslicher Anteil das bei 365 nm (+)-drehende Diastereomere in zinnoberroten Nadeln an. Nach weiteren zwei Kristallisationsschritten erhält man 150 mg

a) Aus 1 g (6.4 mmol) Brombenzol und 0.16 g (6.4 mmol) Magnesium in 15 ml THF.

(27 %) des optisch reinen Isomeren. Aus der Mutterlauge lassen sich nach zweimaligem Umkristallisieren 140 mg (25 %) des leichter löslichen Diastereomeren isolieren.

Schmelzpunkte: (+)-XVIII 149°C (Zers.)

(-)-XVIII 141°C (Zers.)

$C_{27}H_{24}N_2O_2Mo$ (504.4)

Ber. C 64.29 H 4.79 N 5.55

(+)-XVIII Gef. C 64.17 H 4.80 N 5.55

(-)-XVIII Gef. C 64.45 H 4.78 N 5.78

Molgewicht 506 (massenspektroskopisch, bezogen auf ^{98}Mo)

8.6.2 Darstellung aus optisch aktivem $C_5H_5(CO)_2Mo-\alpha-N$ -phenyläthyl-pyridincarbaldimin-hexafluorophosphat und Phenyllithium

Zur auf -78°C gekühlten Suspension von 1.1 g (1.9 mmol) optisch reinem $C_5H_5(CO)_2Mo$ -pyridincarbaldimin-hexafluorophosphat ²⁰⁾ ($[\alpha]_{365}^{20} = -4150^\circ$) tropft man 1.9 mmol einer ätherischen Phenyllithiumlösung ¹¹⁰⁾ in 10 ml Äther. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur geht das Salz größtenteils in Lösung. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen und an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel über eine kurze Säule chromatographiert. Aus der ersten orangeroten Zone lassen sich durch Rühren mit Pentan 210 mg (22 % Ausbeute) eines rotorangen Pulvers erhalten ($[\alpha]_{365}^{20} = +4525^\circ$). Das 1H -NMR-Spektrum enthält für die C_5H_5 -Protonen nur ein Signal.

Die analytischen Eigenschaften wurden bestimmt nach Umkristallisieren aus Äther/Pentan. Sie stimmen überein mit den aus der Diastereomerentrennung für (+)-XVIII gewonnenen Daten.

8.7 Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N- α -phenyläthyl-N-(α -pyridylmethylen)-amido-molybdän, XVII

Zur Suspension von 1.5 g (3.3 mmol) $C_5H_5(CO)_2Mo-N-\alpha$ -phenyläthyl-pyridincarbaldimin-chlorid²⁰⁾ in 100 ml THF werden bei $-25^\circ C$ 0.14 g (3.1 mmol) $LiAlH_4$ gegeben. Nach sechsständigem Rühren bei $0^\circ C$ wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Anschließend an eine schwache braunrote Zone läßt sich mit Chloroform/Äther 1:1 eine blau-grüne Zone isolieren. Wird diese Zone ein zweites Mal, mit einem $CHCl_3/Et_2O$ 50:1 Gemisch, an SiO_2 chromatographiert, so trennt sich eine gelb-orange Zone sauber von einem rotviolettten Zersetzungsrückstand ab. Nach dem Rühren mit Pentan erhält man 40 mg (ca. 2 %) eines gelbbraunen Pulvers. - IR (KBr): ν_{CO} 1920, 1820 cm^{-1} . - 1H -NMR ($CDCl_3$; i-TMS): $\tau_{CH_3} = 28.46, 28.28$; $\tau_{C_5H_5} = 5.07, 4.94$; $\tau_{C_6H_5} = 2.90, 2.63$. Die Zuordnung der Methylen- und Pyridinprotonen ist infolge Überlagerung nicht möglich.

8.8 Umsetzung von Cyclopentadienyl-dicarbonyl-N-methyl-pyridincarbaldimin-molybdän-chlorid mit Phenylmagnesiumbromid

Zu einer Suspension von 2.2 g (5.9 mmol) $C_5H_5(CO)_2Mo-N-methyl-pyridincarbaldimin-chlorid$ ²⁰⁾ in 100 ml THF tropft man bei Raumtemperatur 11.6 mmol Phenylmagnesiumbromid ^{a)} in 50 ml THF. Nach 30 min. Kochen am Rückfluß wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen. Bei der Chromatographie an Kieselgel entwickeln sich mit Benzol als Laufmittel zwei sehr schwache Zonen, die nicht isoliert werden. Mit einem Gemisch aus Benzol /Äther 1:1 läßt sich eine breite grünlich-blaue Zone isolieren. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man den mikrokristallinen grau-roten Rückstand aus 100 ml Aceton und 20 ml Äther um. Man erhält so 545 mg rotorange Kristalle (25 % Ausbeute, bezogen auf $C_{20}H_{18}N_2O_2Mo$ mit Molgewicht 414.3). Schmp.: ab 154°C Zersetzung. - IR (KBr): ν_{CO} : 1835, 1590 cm^{-1} .

Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform und Aceton gut, in Äther dagegen schlecht löslich. Das Massenspektrum zeigt bei $m/e = 416$ (bzgl. ^{98}Mo) die Andeutung eines Molekülpeaks, $[M - CO]^+$ tritt gesichert auf.

Aus der Mutterlauge lassen sich durch zweimaliges Umkristal-

a) Vgl. Fußnote S. 89

lisieren der jeweils leichter löslichen Anteile 50 mg dunkelblaue Nadelchen gewinnen. Schmp.: 190°C (Zers.). - IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1870, 1595 \text{ cm}^{-1}$ (schwach). - Die Verbindung löst sich gut in Benzol, CHCl_3 und Äther, ist aber in diesen Lösungsmitteln stark luft- und wärmeempfindlich.

8.9 Durchführung der kinetischen Messungen

8.9.1 Polarimetrische Messungen

Das Temperaturverhalten der spezifischen Drehwerte sämtlicher Verbindungen wurde in thermostatisierbaren Quarzküvetten der Schichtdicken 0.5 und 1 cm bestimmt, wobei die gemessenen maximalen Drehwinkel (Anfangsdrehwerte) bis zu 0.30° betrugen. Als kleinster zulässiger Meßbereich wurden Differenzen von 0.10° betrachtet. Die optimalen Konzentrationen liegen für alle Komplexe im Bereich um 1 mg/ml mit Ausnahme der extrem schwerlöslichen Verbindung (-)-XIIIe (0.25 mg/ml).

Im Temperaturbereich von 0 bis 30°C wurde ein Lauda-Kryostat, Modell UK 75-DL (Methanolfüllung), über 30°C ein Haake-Thermostat, Modell R 20 (Wasserfüllung), verwendet. Die Abweichungen Δt während der Messungen werden zu $\pm 0.05^\circ\text{C}$ angenommen, die Fehler im Polarimeter betragen $\pm 0.002^\circ$. Die für jede angegebene Temperatur mindestens dreimal bestimmten k -Werte streuen um maximal $\pm 2\%$. Die mittleren quadratischen Fehler ΔE_A der Aktivierungsenergien E_A wurden mit Hilfe eines

Ausgleichsrechnenprogramms ermittelt, die Fehler der übrigen Eyring-Parameter mit Hilfe der nach den Variablen total differenzierten Bestimmungsgleichungen ¹⁰⁰⁾.

8.9.2 ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen

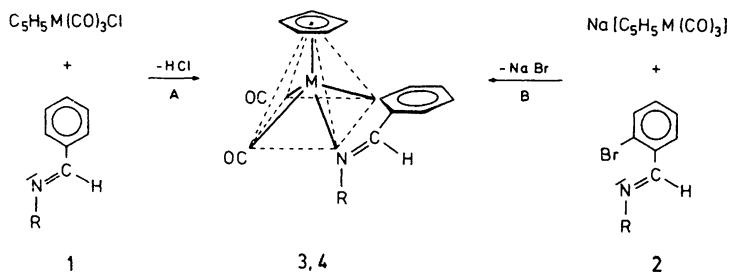
Zu den Koaleszenzbestimmungen der Komplexe X, XI, XIIIe und XVc wurden 0.1 bis 0.2 molare Lösungen verwendet. Die Koaleszenztemperaturen wurden mit einer Methanol-Probe der Firma Varian auf $\pm 2^{\circ}\text{C}$ genau ermittelt.

Bei der Äquilibrierung der Thioamido-Verbindung (-)-XIIIe (6.5 mg in 100 %-igem CDCl_3) wurde die Isomerisierung durch Integration der C_5H_5 -Protonen bis zur Einstellung des Gleichgewichts verfolgt. Die Messungen wurden während der ersten $1\frac{1}{2}$ Halbwertszeiten in Abständen von fünf Minuten durchgeführt und dann bis zu 20 Minuten ausgedehnt. Pro Meßpunkt wurde ein Integral gefahren, bei insgesamt 55 Meßpunkten. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante erfolgte nach zehn Halbwertszeiten durch achtfache Integration.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Darstellung neuer Verbindungsklassen optisch aktiver Übergangsmetallkomplexe vom quadratisch-pyramidalen Typ, über metallzentrierte Umlagerungen in Konkurrenz zu Rotationen um Bindungen in Liganden, sowie über den stereospezifischen Aufbau neuer Asymmetriezentren.

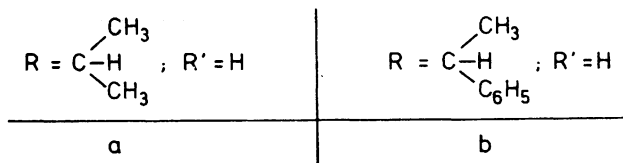
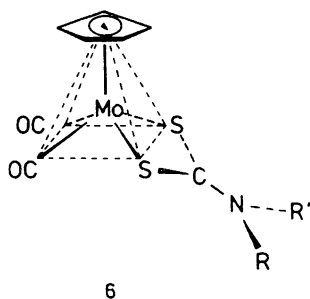
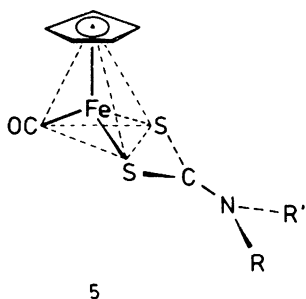
Die Cyclopentadienyl-dicarbonyl-benzaldimin-Komplexe (3) und (4) von Molybdän und Wolfram lassen sich auf zwei Wegen darstellen. Die Schiffsbasen des Benzaldehyds (1) sind durch $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ nur in mäßigen Ausbeuten metallierbar, besser reagieren die $C_5H_5(CO)_3Na$ -Salze von Mo und W mit den entsprechenden o-Brombenzaldimininen (2).



	R = CH(CH ₃) ₂	R = CH ₂ C ₆ H ₅	R = CH(CH ₃)(C ₆ H ₅)
M = Mo	3a	3b	3c
M = W	4a	4b	4c

Die Verbindungen entstehen als Diastereomerenpaare. Die im Fall von $R = S-CH(CH_3)C_6H_5$ anfallenden Diastereomerenpaare $(+)-(3)c/(-)-(3)c$ und $(+)-(4)c/(-)-(4)c$ lassen sich durch fraktionierte Kristallisation in ihre reinen Komponenten trennen. Die Diastereomeren unterscheiden sich in ihren 1H -NMR-Spektren. Die optisch reinen Komplexe zeigen in Lösung einen Drehwertabfall nach 1. Ordnung, der zwischen 0 und $30^\circ C$ polarimetrisch vermessen und einer intramolekularen Konfigurationsänderung am Metallatom zugeordnet wird.

Die Dithiocarbamato-Komplexe (6)a,b mit den ungleichen Resten R und R' liegen als chirale Moleküle mit Asymmetriezentrum am Mo-Atom vor. Das Asymmetriezentrum in den Enantiomeren mit $R = H$, $R' = CH(CH_3)_2$ ist bei tiefer Temperatur an der magnetischen Nichtäquivalenz der diastereotopen Methylgruppen des

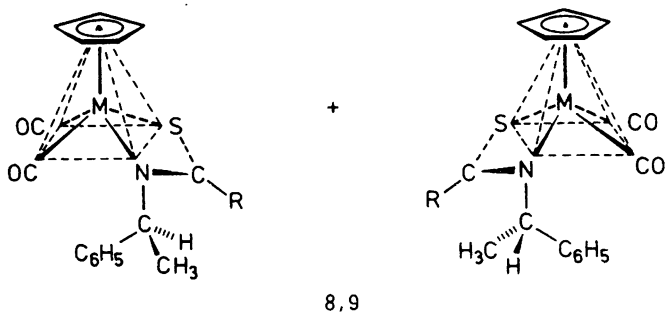
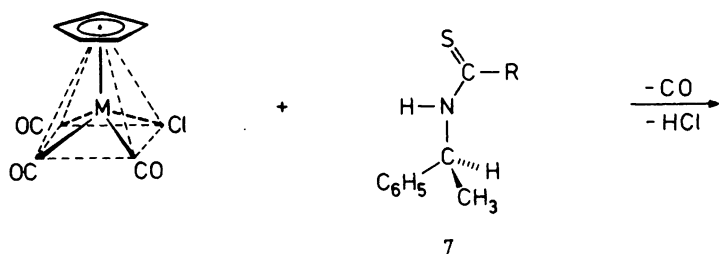


Isopropylrestes zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum des Diastereomerenpaares mit $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{S-CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ treten bei tiefen Temperaturen zwei C_5H_5 -Singulets und zwei CH_3 -Dubletts auf. Die Verbindungen racemisieren bzw. epimerisieren beim Erwärmen ihrer Lösungen, wofür metallzentrierte Umlagerungen oder Rotationen um die $\text{S}_2\text{C-NR}_2$ -Bindung in Frage kommen. Die aus der Koaleszenz der Methyl- bzw. Cyclopentadienyl-Signale bestimmten Aktivierungsenthalpien liegen in einer Größenordnung, die für eine Inversion am Zentralmetall zu niedrig ist. Da sich für die am Metallatom konfigurationsstabilen pseudotetraedrischen Fe-Komplexe (5)a ähnliche Aktivierungsparameter ergeben wie für die quadratisch-pyramidalen Mo-Komplexe (6)a,b, wird die Racemisierung bzw. Epimerisierung der untersuchten Verbindungen (5) und (6) der Rotation um die $\text{S}_2\text{C-NR}_2$ -Bindung zugeschrieben.

Die den S- α -Phenyläthylrest enthaltenden Thioamide (7) reagieren mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in Pyridin in guten Ausbeuten unter Bildung der Thioamido-Komplexe (8) und (9), die als Diastereomerenpaare vorliegen. Die Diastereomeren zeigen in den ^1H -NMR-Spektren signifikante Unterschiede in den C_5H_5 - und CH_3 -Signalen sowie den Resten R. Die Diastereomerenpaare werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Die Massenspektren dieser Komplexe unterscheiden sich grundlegend von denen der freien Liganden.

Während die Epimerisierung des Thioformamid-Komplexes (8)a polarimetrisch zwischen 20 und 40°C verfolgt wird, läßt sich

das Verhalten der übrigen Verbindungen durch Vergleich der bei 40°C bestimmten Halbwertszeiten ermitteln. Die nach 1. Ordnung verlaufende metallzentrierte Umlagerung wird durch elektronenziehende Substituenten verlangsamt. Die Wolfram-Komplexe (9) epimerisieren rascher als die entsprechenden Molybdän-Verbindungen (8).



M	Mo	W
8	8	9

R	H	CH ₃	C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₄ -OCH ₃	1-C ₁₀ H ₇	2-C ₁₀ H ₇	NHCH(CH ₃)C ₆ H ₅
a	b	c	d	e	f	g	

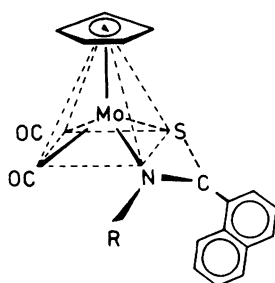
Der Einfluß des Chelatliganden LL' in den Komplexen

C₅H₅(CO)₂MoLL' wird vorwiegend von elektronischen Eigen-

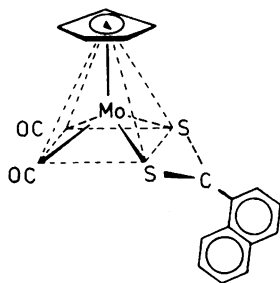
schaften bestimmt. Die Umlagerungsgeschwindigkeiten nehmen ab in der Reihe LL' = Benzaldimine über Thioamide zu den bereits früher beschriebenen Pyridin- und Pyrrol-carbaldiminen. Dies wird durch die Zunahme der IR-Frequenzen der Carbonylgruppen bestätigt.

^1H -NMR-spektroskopische und polarimetrische Untersuchungen zeigen, daß in den Gleichgewichten, die sich bei der Epimerisierung der quadratisch-pyramidalen Molybdän- und Wolfram-Komplexe einstellen, in der Regel ein Diastereomeres überwiegt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Auswertung ergibt für die optische Induktion des S- α -Phenyläthylrestes auf die Ausbildung der beiden Metallkonfigurationen je nach dem Substituenten Isomerenverhältnisse von 50:50 bis 87:13.

In den 1-Naphthyl-thioamido-Komplexen (8)e, (10)a-c und (11) existieren für die beiden Konfigurationen am Zentralmetall zwei verschiedene Einstellmöglichkeiten für den 1-Naphthylring. Das Auftreten von Atropisomeren wird untersucht in Abhängigkeit vom Substituenten am Stickstoff. Während in den Verbindungen (10)a, (10)b und (11) die 1-Naphthylrotation nicht nachweisbar gehindert ist, läßt sich im ^1H -NMR-Spektrum von (8)e bei Raumtemperatur eine Verdopplung der C_5H_5 - und CH_3 -Signale für jedes Diastereomere beobachten. Der gleiche Effekt tritt bei Verbindung (10)c bei tiefen Temperaturen auf. Beim Erwärmen der Lösungen beider Verbindungen kommt es zur Koaleszenz, die an den Cyclopentadienylsignalen zu verfolgen ist. Die Rotation ist im Benzylkomplex (10)c weniger



10

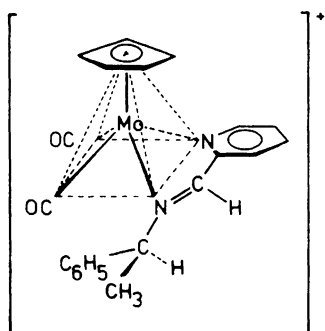


11

R	a	b	c
	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅

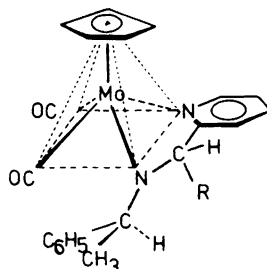
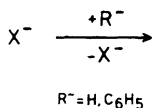
stark gehemmt. - Bevor es im Komplex (8)e zur Koaleszenz kommt, stellt sich zunächst das Gleichgewicht der Diastereomeren ein. Durch fortlaufende Integration der C₅H₅-Signale läßt sich ausgehend von einem reinen Diastereomeren zusätzlich die Inversion am Zentralmetall verfolgen.

Bei der Reaktion von C₅H₅Mo(CO)₂-N- α -phenyläthyl-pyridin-carbaldimin-chlorid bzw. -hexafluorophosphat (12) mit LiAlH₄ bzw. C₆H₅MgBr oder C₆H₅Li addiert sich das Nukleophil am Azomethinkohlenstoffatom unter Bildung der neutralen Amido-Komplexe (13) und (14). Die Umsetzung der optisch reinen, bei 365 nm (-)-drehenden Ausgangsverbindung (12) mit Phenyl-lithium in Äther ergibt laut ¹H-NMR-Spektrum nur eine Verbindung. Der Aufbau des neuen Asymmetriezentrums am Azomet-



12

$X^- = Cl, PF_6$



13 $R = H$

14 $R = C_6H_5$

hinkohlenstoff in (14) erfolgt also stereospezifisch, wahrscheinlich durch Angriff von der dem Cyclopentadienylrest abgewandten Seite. Der neue Amido-Komplex (14) ist überraschend als erster quadratisch-pyramidalen Übergangsmetallkomplex konfigurationsstabil. Bei der Überführung des optisch reinen Azomethin-Komplexes (12) in das Amido-Derivat (14) kehren sich die spezifischen Drehwerte und die CD-Spektren um, obwohl die Reaktion unter Erhalt der Konfiguration am Zentralmetall abläuft.

Die Addition des Nukleophils ist stark abhängig von dem am Azomethinstickstoff fixierten Rest. Der Ersatz des S- α -Phenyläthylrestes durch eine Methylgruppe bewirkt den ausschließlichen Angriff an den Carbonylgruppen unter Bildung eines noch nicht aufgeklärten Komplexes.

10 Literaturverzeichnis

- 1) R.S.Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960)
- 2) I.Ugi, D.Marquarding, H.Klusacek, G.Gokol, P.Gillespie, Angew. Chem. 82, 741 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 703 (1970)
- 3) P.Gillespie, P.Hoffmann, H.Klusacek, D.Marquarding, S. Pfohl, F.Ramirez, E.A.Tsolis und I.Ugi, Angew. Chem. 83, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 687 (1971)
- 4) F.A. Cotton, A.Danti, J.S.Waugh und R.W.Fessenden, J. Chem. Phys. 29, 1427 (1958)
- 5) B.Beagley, D.W.J. Cruickshank, P.M.Pinder, A.G.Robiette und G.M.Sheldrick, Acta Cryst. B25, 737 (1969)
- 6) T.S.Piper, G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 3, 104 (1956)
- 7) E.Coffey, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 179 (1963)
- 8) S.Chaiwasie, R.H.Fenn, Acta Cryst. B24, 525 (1968)
- 9) M.J.Bennett, M.R.Churchill, M.Gerloch, R.Mason, Nature 201, 1318 (1964)
- 10) K.W.Barnett, D.W.Slocum, J.Organometal.Chem. 44, 1 (1972)
- 11) J.W.Faller, A.S.Anderson, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5852 (1970)
- 12) R.J.Mawby, G.Wright, J.Organometal.Chem. 21, 169 (1970)
- 13) R.B.King, Inorg. Chem. 2, 936 (1963)
- 14) J.W.Faller, A.S.Anderson, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1550 (1969)
- 15) J.W.Faller, A.S.Anderson, J.Organometal.Chem. 52, 584 (1973)
- 16) D.L.Beach, K.W.Barnett, J.Organometal.Chem. 97, C27 (1975)

- 17) R.B.King, R.H.Reimann, D.J.Darensbourg, J.Organometal. Chem. 93, C23 (1975)
- 18) R.B.King, R.H.Reimann, Inorg.Chem. 15, 179 (1976)
- 19) H.Brunner, W.A.Herrmann, Angew.Chem. 84, 442 (1972); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 11, 448 (1972)
- 20) H.Brunner, W.A.Herrmann, Chem.Ber. 105, 3600 (1972)
- 21) H.Brunner, W.A.Herrmann, J.Organometal.Chem. 63, 339 (1973)
- 22) S.J.LaPlaca, I.Bernal, H.Brunner, W.A.Herrmann, Angew. Chem. 87, 379 (1975); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 14, 353 (1975)
- 23) H.Brunner, W.A.Herrmann, Chem.Ber. 106, 632 (1973)
- 24) H.Brunner, W.A.Herrmann, J.Organometal.Chem. 74, 423 (1974)
- 25) H.Brunner, Top.Curr.Chem. 56, 67 (1975)
- 26) E.Pfeiffer, J.Kuyper, K.Vrieze, J.Organometal.Chem. 105, 371 (1976)
- 27) A.N.Nesmeyanov, Y.A.Chapovskii, B.V.Lockshin, A.V.Kisin, E.G.Makarova, Doklady Akad. Nauk SSSR 171, 637 (1966)
- 28) A.N.Nesmeyanov, L.G.Makarova, N.A.Ustynyuk, J.Organometal.Chem. 23, 517 (1970)
- 29) M.I.Bruce, B.L.Goodall, F.G.A.Stone, J.Organometal. Chem. 60, 343 (1973)
- 30) E.O.Fischer, K.Fichtel, K.Öfele, Chem.Ber. 95, 249 (1962)
- 31) H.Brunner, W.A.Herrmann, Chem.Ber. 105, 770 (1972)
- 32) D.Coucovanis, Progr.Inorg.Chem. 11, 233 (1970)
- 33) N.Serpone, D.G.Bickley, Progr.Inorg.Chem. 17, 391 (1972)
- 34) G.D.Thorn, R.A.Ludwig, The Dithiocarbamates and Related Compounds, Elsevier, New York (1962)
- 35) L.H.Pignolet, R.H.Holm, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1791 (1970)

- 36) L.H.Pignolet, R.A.Lewis und R.H.Holm, J.Amer.Chem. Soc. 93, 360 (1971)
- 37) M.C.Palazatto, L.H.Pignolet, Chem.Comm. 1972, 6
- 38) L.H.Pignolet, R.A.Lewis, R.H.Holm, Inorg.Chem. 11, 99 (1972)
- 39) D.J.Duffy, L.H.Pignolet, Inorg.Chem. 11, 2843 (1972)
- 40) L.H.Pignolet, D.J.Duffy, L.Que, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 95, 295 (1973)
- 41) L.Que, Jr., L.H.Pignolet, Inorg.Chem. 13, 351 (1974)
- 42) D.J.Duffy, L.H.Pignolet, Inorg.Chem. 13, 2045 (1974)
- 43) M.C.Palazotto, D.J.Duffy, B.L.Edgar, L.Que, Jr., L.H. Pignolet, J.Amer.Chem.Soc. 95, 4537 (1973)
- 44) L.R.Gahan, J.G.Hughes, M.J.O'Connor, J.Amer.Chem.Soc. 96, 2271 (1974)
- 45) B.F.G.Johnson, K.H.Al-Obaidi, J.A.McCleverty, J.Chem. Soc. A, 1969, 1668
- 46) R.Davis, M.N.S.Hill, C.E.Holloway, B.F.G.Johnson, K.H. Al-Obaidi, J.Chem.Soc. A, 1971, 994
- 47) E.L.Muetterties, Inorg.Chem. 12, 1963 (1973)
- 48) E.L.Muetterties, Inorg.Chem. 13, 1011 (1974)
- 49) A.N.Bhat, R.C.Fay, D.F.Lewis, A.F.Lindmark, S.H.Strauss, Inorg.Chem. 13, 886 (1974)
- 50) D.J.Cole-Hamilton, T.A.Stephenson, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1974, 754
- 51) W.G.Kita, M.K.Lloyd, J.A.McCleverty, Chem.Comm. 1971, 420
- 52) B.L.Edgar, D.J.Duffy, M.G.Palazotto, L.H.Pignolet, J. Amer.Chem.Soc. 95, 1125 (1973)
- 53) R.M.Golding, P.C.Healy, P.W.G.Newman, E.Sinn, A.H.White, Inorg.Chem. 11, 2455 (1972)

- 54) T.Tanaka, N.Watanabe, Org.Magn.Resonance 6, 165 (1974)
- 55) F.A.Cotton, J.A.McCleverty, Inorg.Chem. 3, 1398 (1964)
- 56) W.K.Glass, A.Shields, J.Organometal.Chem. 67, 401 (1974)
- 57) E.W.Abel, M.O.Dunster, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1973, 98
- 58) C.O'Connor, J.D.Gilbert, G.Wilkinson, J.Chem.Soc. A, 1969, 84
- 59) H.G.Schmid, H.Friebolin, S.Kabuß, R.Mecke, Spectrochim. Acta 22, 623 (1966)
- 60) A.Jaesckhe, H.Münsch, H.G.Schmid, M.Friebolin, A.Mannschreck, J.Mol.Spectrosc. 31, 14 (1969)
- 61) J.H.Friebolin, W.Faißt, S.Kabuß, H.G.Schmid, Org.Magn. Resonance 1, 147 (1969)
- 62) H.Brunner, Ann.N.Y.Acad.Sci., 239, 213 (1974)
- 63) H.Brunner, E.Schmidt, Angew. Chem. 81, 570 (1969); Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 8, 616 (1969)
- 64) K.H.Pannell, Chem.Comm. 1969, 1346
- 65) H.Brunner, H.-D.Schindler, E.Schmidt, M.Vogel, J.Organometal.Chem. 24, 515 (1970)
- 66) J.W.Faller, B.V.Johnson, T.P.Dryja, J.Organometal.Chem. 65, 395 (1974)
- 67) J.W.Faller, C.-C.Chen, M.J.Mattina, A.Jakubowski, J. Organometal.Chem. 52, 361 (1973)
- 68) J.Chatt, L.A.Duncanson, L.M.Venanzi, Suomen.Kem. B, 29, 75 (1956)
- 69) F.A.Cotton, F.Zingales, Inorg.Chem. 1, 145 (1962)
- 70) S.E.Livingstone, Quart.Rev. (Chem.Soc.London) 19, 386 (1965) und dort zit. Lit.
- 71) W.Hieber, M.Gscheidmeier, Chem.Ber. 99, 2312 (1966)
- 72) W.Hieber, W.Rohm, Chem.Ber. 102, 2787 (1969)
- 73) H.Alper, S.K.A.Chan, Inorg.Chem. 13, 225 (1974)

- 74) E.W.Abel, M.O.Dunster, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1973, 98
- 75) S.C.Tripathi, S.C.Srivastava, R.D.Panday, J.Inorg.Nucl. Chem. 35, 457 (1973)
- 76) S.C.Tripathi, S.C.Srivastava, R.D.Panday, R.P.Mani, J. Organometal.Chem. 110, 67 (1976)
- 77) Brigitte Vogel, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, 1975
- 78) C.N.R.Rao, Chem.Appl. of IR-Spectroscopy, Academic Press, New York, London 1963, S. 300
- 79) J.Müller, Angew.Chem. 84, 725 (1972)
- 80) T.Inglis, M.Kilner, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1975, 930
- 81) C.W.Fong, G.Wilkinson, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1975, 1100
- 82) R.B.King, K.C.Hodges, J.Amer.Chem.Soc. 97, 2702 (1975)
- 83) L.P.Hills, J.H.Futrell, Org.Mass.Spectrom. 5, 1019 (1971)
- 84) T.A.George, C.D.Sterner, Inorg.Chem. 15, 165 (1976)
- 85) H.Brunner, W.A.Herrmann, J.Wachter, J.Organometal.Chem. 107, C11 (1976)
- 86) Programm KIN 2; U.Kölle, Dissertation, Heidelberg 1969
- 87) H.Kessler, Angew.Chem. 82, 237 (1970); Angew.Chem., Int. Ed.Engl. 9, 219 (1970)
- 88) Elisabeth Bauer, Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, 1976
- 89) W.Hieber, R.Brück, Z.anorg.allg.Chem. 269, 13 (1952)
- 90) P.M.Treichel, R.L.Shubkin, Inorg.Chem. 6, 1328 (1967)
- 91) P.M.Treichel, R.L.Shubkin, J.Organometal.Chem. 5, 488 (1966)
- 92) M.Y.Darensbourg, J.Organometal.Chem. 38, 133 (1972)
- 93) H.Brunner, M.Langer, J.Organometal.Chem. 54, 221 (1973)

- 94) H.Brunner, M.Langer, J.Organometal.Chem. 87, 223 (1975)
- 95) H.Brunner, J.A.Aclasis, J.Organometal.Chem. 104, 347 (1976)
- 96) R.A.Grachova, E.A.Vsemirnova, V.M.Potapov, Zh.Org.Khim. 10, 557 (1974); Chem.Abstr. 81, 13205
- 97) H.Brunner, W.A.Herrmann, J.Organometal.Chem. 57, 183 (1973)
- 98) M.Cousins, M.L.Green, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1963, 889
- 99) H.Brunner, E.Schmidt, J.Organometal.Chem. 36, C18 (1972)
- 100) W.A.Herrmann, Dissertation, Universität Regensburg, 1973
- 101) M.Bögemann, S.Petersen, O.E.Schultz, H.Söll in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. IX (1955), S. 773
- 102) M.Dräger, G.Gattow, Angew.Chem. 80, 954 (1968); Angew. Chem., Int.Ed.Engl. 7, 868 (1968)
- 103) E.Klingsberg, D.Papa, J.Amer.Chem.Soc. 73, 4988 (1951)
- 104) W.Walter, G.Maerten, Liebigs Ann.Chem. 712, 58 (1968)
- 105) W.Walter, E.Schaumann, Chem.Ber. 104, 3361 (1971)
- 106) W.Walter, G.Maerten, Liebigs Ann.Chem. 712, 46 (1968)
- 107) J.Houben, K.Schultze, Ber.dt.chem.Ges. 44, 3230 (1911)
- 108) E.O.Fischer, W.Hafner, H.O.Stahl, Z.anorg.allg.Chem. 282, 47 (1955)
- 109) T.S.Piper, F.A.Cotton, G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 1, 165 (1955)
- 110) M.Langer, Dissertation, Universität Regensburg, 1973

