

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, XL¹⁾

Optisch aktive Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe von Molybdän und Wolfram

Henri Brunner* und Joachim Wachter

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 14. Mai 1976

Bei der Umsetzung von $C_5H_5M(CO)_3Cl$ ($M = Mo, W$) mit Thioamiden $R - CS - NHR^*$ ($R^* = (S)$ -1-Phenylethyl) in Pyridin bilden sich diastereomere quadratisch-pyramidal Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe 2, 3, die sich nur in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden. Die getrennten Diastereomeren epimerisieren in Lösung durch Konfigurationsänderung am Metallatom, deren Geschwindigkeit sich polarimetrisch und 1H -NMR-spektroskopisch messen lässt. Bei der Epimerisierung, die nach 1. Ordnung verläuft, stellen sich Gleichgewichte ein, in denen die optische Induktion des (S)-1-Phenylethyl-Restes auf die Ausbildung der beiden Metall-Konfigurationen je nach dem Substituenten zu Diastereomerenvorhängen von 50:50 bis 87:13 führt.

Optically Active Transition Metal Complexes, XL¹⁾

Optically Active Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato) Complexes of Molybdenum and Tungsten

$C_5H_5M(CO)_3Cl$ ($M = Mo, W$) react with thioamides $R - CS - NHR^*$ ($R^* = (S)$ -1-phenylethyl) in pyridine to form diastereoisomeric square-pyramidal dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)complexes 2, 3 which differ only in the configuration at the metal atom. The separated diastereoisomers epimerize in solution by change of configuration at the metal atom, the rate of which can be measured by polarimetry and 1H n.m.r. spectroscopy. In the epimerisation reaction according to 1st order kinetics, equilibria are obtained, in which the optical induction of the (S)-1-phenylethyl group on the formation of the two metal configurations leads to diastereoisomer ratios ranging from 50:50 to 87:13, depending on the substituents.

Die quadratisch-pyramidalen Verbindungen $C_5H_5M(CO)_2LL'$ mit unsymmetrischen Chelatliganden LL' liegen in enantiomeren Formen vor^{2,3)}. Mit Schiff-Basen LL' von (–)-(S)-1-Phenylethylamin, die neben dem Iminstickstoff noch ein weiteres Koordinationszentrum enthalten, entstehen Diastereomere, die sich trennen lassen^{4–8)}. Die Diastereomeren wandeln sich durch

¹⁾ XXXIX. Mitteil.: H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. **113**, C58 (1976).

²⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **2**, 936 (1963).

³⁾ K. W. Barnett und D. W. Slocum, J. Organomet. Chem. **44**, 1 (1972).

⁴⁾ H. Brunner und W. A. Herrmann, Angew. Chem. **84**, 442 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 418 (1972).

⁵⁾ H. Brunner und W. A. Herrmann, Chem. Ber. **105**, 3600 (1972).

⁶⁾ H. Brunner und W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **63**, 339 (1973).

⁷⁾ H. Brunner und W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **74**, 423 (1974).

⁸⁾ H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. **107**, 307 (1976).

Konfigurationsänderung am Metallatom in intramolekularen Reaktionen 1. Ordnung ineinander um⁶⁻¹¹⁾.

Bisher wurden kationische oder neutrale Verbindungen mit fünfgliedrigen Chelatringen untersucht, die neben dem Iminstickstoff über Pyridin-N, Pyrrol-N oder Aryl-C an das Metallatom gebunden sind^{4-8, 11)}. Dabei zeigte sich, daß sich die Geschwindigkeiten der Epimerisierung am Metallatom um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden. Die Fortsetzung der Untersuchungen, wie die Konfigurationsstabilität am Metallatom vom Liganden LL' abhängt, erfordert den Einsatz neuer Chelatliganden mit veränderter Ringgröße und anderen Heteroatomen als Koordinationsstellen. Da viergliedrige Chelat-Komplexe mit Dithiocarbamat- und Amidin-Liganden stabil sind^{12, 13, 14)}, sollte versucht werden, Thioamid-Anionen [R-CS-NR*]⁻ anstelle von LL' in die Komplexe C₅H₅M(CO)₂LL' (M = Mo, W) einzuführen. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Chelatliganden bieten Thioamide die Möglichkeit, über den Rest R die elektronischen und sterischen Verhältnisse am Reaktionszentrum in weiten Grenzen zu variieren.

Darstellung und Diastereomerentrennung

Die Umsetzung von Thioamiden des Typs R-CS-NH₂ mit Metallcarbonylhalogeniden wurde bereits beschrieben. Mn(CO)₅Br reagiert demnach entweder unter HBr- und CO-Abspaltung zu SN-gebundenen Chelat-Komplexen (R = C₆H₅) oder unter zweifacher CO-Substitution zu ausschließlich über S koordinierten Disubstitutionsprodukten (R = CH₃, NH₂)¹⁵⁾. Ähnlich verhält sich Re(CO)₅Cl¹⁶⁾.

Einheitlich unter CO- und HCl-Abspaltung reagieren dagegen die Tricarbonylcyclopentadienylchloride von Molybdän und Wolfram mit Thioamiden R-CS-NHR*, die (-)-(S)-1-Phenylethylamin als Aminkomponente enthalten. Lediglich bei der Umsetzung von C₅H₅W(CO)₃Cl mit dem Thiobenzamid **1c** entsteht in niedrigen Ausbeuten zusätzlich ein Komplex, der über ein o-Phenyl-C-Atom sowie vermutlich über das S-Atom koordiniert ist^{8, 17)}. Die o-metallierte Verbindung bildet sich auch bei der Reaktion von Na[C₅H₅W(CO)₃] mit 2-Bromthiobenzamid^{8, 17)}.

Sämtliche Reaktionen wurden in Pyridin bei 120°C durchgeführt. Die Ausbeuten der Molybdänkomplexe **2a-g** betragen 20–40%, die der Wolframverbindungen **3a-c** 30–55%. Die mikrokristallinen Komplexe sind bis auf die hellrote Verbindung **2g** ocker bis orangebraun. Sie sind im festen Zustand längere Zeit luftstabil, in Lösung dagegen luft- und mäßig lichtempfindlich.

In den Diastereomerenpaaren **2, 3** überwiegt in der Regel deutlich ein Diastereomeres, wie durch ¹H-NMR-spektroskopische und polarimetrische Messungen gezeigt werden kann. Die Diastereomeren lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Ether/Pentan-Gemischen trennen. Mit Ausnahme der Komplexe **2d, e, f** 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 **2d, e, f** fallen in der schwerlöslichen

⁹⁾ J. W. Faller und A. S. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5852 (1970).

¹⁰⁾ E. Pfeiffer, J. Kuyper und K. Vrieze, J. Organomet. Chem. **105**, 371 (1976).

¹¹⁾ H. Brunner und W. A. Herrmann, Chem. Ber. **106**, 632 (1973).

¹²⁾ H. Brunner, Th. Burgemeister und J. Wachter, Chem. Ber. **108**, 3349 (1975).

¹³⁾ W. K. Glass und A. Shiels, J. Organomet. Chem. **67**, 401 (1974).

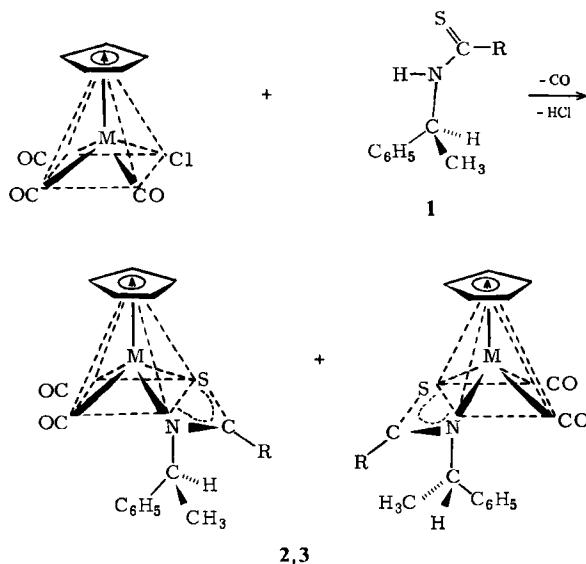
¹⁴⁾ T. Inglis und M. Kilner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 930.

¹⁵⁾ W. Hieber und M. Gschiedmeier, Chem. Ber. **99**, 2312 (1966).

¹⁶⁾ W. Hieber und W. Rohm, Chem. Ber. **102**, 2787 (1969).

¹⁷⁾ B. Vogel, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg 1975.

Fraktion bevorzugt die $(-)$ ₃₆₅-Komponenten an, im Fall von **2e** nahezu quantitativ. Die Mutterlaugen der ersten Kristallisation enthalten die leichter löslichen Diastereomeren angereichert, die nur für **2e, f, g** optisch rein isoliert wurden. Die spezifischen Drehwerte sind in Tab. 1 aufgeführt.



M	Mo	W	R	H	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ - (p)	1-C ₁₀ H ₇	2-C ₁₀ H ₇	NHC(CH ₃)C ₆ H ₅
2	3		a	b	c	d		e	f	

Tab. 1. Spezifische Drehwerte $[\alpha]^{20}$ der optisch aktiven Mo- und W-Thioamidato-Komplexe, in Toluol-Lösung (1 mg/3 ml), Schichtdicke 1 cm

Verbindung	nm				opt. Reinheit laut ¹ H-NMR (%)
	365 (°)	436 (°)	546 (°)	578 (°)	
(+)-2a	+7155	-1255	-875	-490	100
(+)-2b	+7415	-780	-1045	-470	100
(+)-2c	+5680	a)	-980	-620	100
(-)-2d	-3340	a)	+1405	+955	100
(+)-2e	+3135	-560	-560	-400	100
(-)-2e	-4040	a)	+955	+665	100
(+)-2f	+2050	-48	-525	-285	52
(-)-2f	-1225	-305	+1285	+890	94
(+)-2g	+2440	-890	-75	a)	90
(-)-2g	-1305	+1480	+640	+400	90
(+)-3a ^{b)}	+4775	-380	-445	-265	100
(+)-3b	+5530	-370	-565	-350	100
(+)-3c	+3170	+570	-610	-345	95

^{a)} Sehr kleiner Drehwinkel.

^{b)} Gemessen bei 5°C.

Spektren

Alle neu dargestellten Komplexe **2** und **3** enthalten im IR-Spektrum (KBr) 2 $\nu_{C\equiv O}$ -Banden im Bereich 1925 – 1955 und 1820 – 1863 cm^{-1} . Die relativ niedrige Lage der CO-Banden in den IR-Spektren deutet auf eine beträchtliche Erhöhung der Elektronendichte am Metallatom durch den Thioamidliganden. Die für die Thioamidgruppierung charakteristischen Banden¹⁸⁾ sind in den Komplexen gegenüber den freien Liganden um 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 $C_5H_5Mo(CO)_2LL^*$ festgestellt wurden⁷⁾, unterscheiden sich die Diastereomeren der Thioharnstoffverbindung **2g** in ihren ν_{NH} - und ν_{CO} -Frequenzen um 14 bzw. 10 cm^{-1} .

Die Elektronenspektren der Komplexe **2** und **3** weisen zwei Maxima auf, von denen schwächere in manchen Fällen nur als Schulter ausgeprägt ist. Einigen repräsentativen Beispielen in Abb. 1 sind in Abb. 2 die entsprechenden CD-Spektren gegenübergestellt.

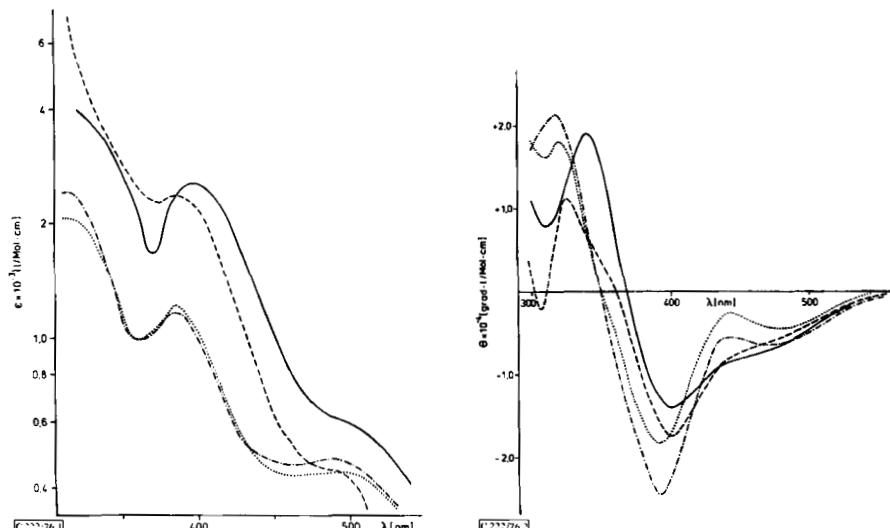


Abb. 1. Elektronenspektren der Komplexe **2a** (·····), **2b** (·····), **2c** (—) und **2e** (— — —) in 10^{-3} M Dioxan-Lösung

Abb. 2. CD-Spektren der Komplexe **2a** (·····), **2b** (·····), **2c** (—) und **2e** (— — —) in 10^{-3} M Toluol-Lösung

Die den Molekülpeak enthaltenden Massenspektren werden in der anschließenden Arbeit diskutiert¹⁹⁾.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) der (+)- und (-)-drehenden Diastereomeren von **2** und **3** unterscheiden sich in den chemischen Verschiebungen der Signale des C_5H_5 -Restes, der Methylgruppen des (S)-1-Phenylethyl-Restes sowie charakteristischer Substituenten wie H, CH_3 oder OCH_3 . Im Thioharnstoffkomplex **2g** erscheinen für die

¹⁸⁾ C. N. R. Rao, Chemical Applications of IR-Spectroscopy, S. 300, Academic Press, New York, London 1963.

¹⁹⁾ H. Brunner, K. K. Mayer und J. Wachter, Chem. Ber. **110**, 730 (1977), nachstehend.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen^{a)} und Multiplicitäten^{b)} in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Mo- und W-Thioamidato-Komplexe 2 und 3^{c)}

Verbindung	CH_3 ^{d)}	CH_3	OCH_3	$\text{CH}^e)$	CH	C_5H_5	H_{Ar}	Bemerkungen ^{e)}
(+)-2a	28.44	—	—	5.44 ^{f)}	1.23 ^{f)}	1.497	^m 2.63	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60, -8^\circ\text{C}$
(-)-2a	28.52	—	—	5.44 ^{f)}	1.18 ^{f)}	1.491	^m 2.70	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(+)-2b	28.47	17.74	—	4.98	—	1.509	^m 2.62	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, 25^\circ\text{C}$
(-)-2b	28.57	18.04	—	^{h)}	—	1.451	^m 2.67	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(+)-2c	28.49	—	—	4.75	—	1.510	^m 2.64	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(-)-2c	28.55	—	—	^{h)}	—	1.451	^m 2.81	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(+)-2d	28.47	—	—	16.19	4.68	—	^m 2.77 ^{g)}	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(-)-2d	28.51	—	—	16.22	4.70	—	^m 2.88 ^{g)}	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, 0^\circ\text{C}$
(+)-2e	A 28.69	—	—	^{h)}	—	1.505	^m 2.29–2.87	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, 25^\circ\text{C}$
B 28.61	—	—	—	^{h)}	—	1.508	^m 2.29–2.87	$[\text{D}_8]\text{Toluol}, \text{T}-60$
A 28.89	—	—	—	^{h)}	—	1.559	^m 2.87	
B 28.85	—	—	—	^{h)}	—	1.550	^m 2.87	
(-)-2e	A 28.70	—	—	4.58	—	1.438	^m 2.22–3.14	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, -10^\circ\text{C}$
B 28.72	—	—	—	^{h)}	—	1.446	^m 2.22–3.14	
(+)-2f	28.44	—	—	4.68	—	1.508	^m 2.17–2.79	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(-)-2f	28.48	—	—	4.69	—	1.442	^m 2.15–2.95	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, 0^\circ\text{C}$
(+)-2g	28.81	—	—	^{h)}	—	1.477	^m 3.03	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, 8^\circ\text{C}$
(-)-2g	28.60	—	—	^{h)}	—	1.445	^m 2.79	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(+)-3a	28.46	—	—	5.36 ^{f)}	0.23 ^{f)}	1.477	^m 2.61	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, 0^\circ\text{C}$
(-)-3a	28.53	—	—	^{h)}	0.11 ^{f)}	1.476	^m 2.62	$\text{CDCl}_3, \text{WH}-90, 26^\circ\text{C}$
(+)-3b	28.49	17.77	—	^{h)}	—	1.498	^m 2.67	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(-)-3b	28.57	18.15	—	^{h)}	—	1.440	^m 2.71	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(+)-3c	28.50	—	—	4.75	—	1.499	^m 2.67	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$
(-)-3c	28.51	—	—	^{h)}	—	1.438	^m 2.67	$\text{CDCl}_3, \text{T}-60$

^{a)} τ -Werte in ppm (δ -TMS).^{b)} Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten.^{c)} Die Signallintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Strukturen.^{d)} Phenylethyl-Rest; $J(\text{CH}_3\text{-CH}) = 6.5 – 7.0\text{ Hz}$.^{e)} Gerät Varian T-60 (Meßtemp. 33°C) und Bruker WH-90 (variable Temperatur).^{f)} Siehe Text.^{g)} AA'BB'-System überlagert.^{h)} Überlagerung durch andere Signale.

Methylsignale der beiden verschiedenen Phenylethyl-Reste an den koordinierten bzw. nichtkoordinierten N-Atomen zwei Dubletts mit einer Differenz von 12.6 Hz in den chemischen Verschiebungen. Die C_5H_5 -Singulets 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°C vermessen (Tab. 2).

Alle Mo-Diastereomerenpaare bis auf 2e enthalten im 1H -NMR-Spektrum für jedes Diastereomere ein C_5H_5 -Singulett. Über die 1-Naphthylverbindung 2e, in deren 1H -NMR-Spektrum 4 C_5H_5 -Signale erscheinen, wurde bereits kurz berichtet²⁰⁾. Die Ver-dopplung der Anzahl der C_5H_5 -Signale wird dem Auftreten von Atropisomeren A und B mit 2 verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des 1-Naphthylrings auf die dem C_5H_5 -Liganden zu- bzw. abgewandte Seite zugeschrieben. Die 1-Naphthyl-Rotation bei höheren Temperaturen führt zum Zusammenfallen der 4 Signale zu 2 Signalen für die beiden sich in der Konfiguration am Metallatom unterscheidenden Isomeren. Bei der 2-Naphthyl-verbindung 2f konnten Atropisomere nicht beobachtet werden.

Im 1H -NMR-Spektrum der Thioformamid-Verbindung 3a zeigen die Signale des Thioamidprotons sowie die C_5H_5 -Protonen Satelliten, die einer Kopplung mit ^{183}W zuzuschreiben sind. Die Kopplungskonstanten betragen für beide Diastereomeren $J_{W-H} = 8$ Hz und $J_{W-C_5H_5} = 1.5$ Hz²¹⁾. Zusätzlich ist in 3a wie im entsprechenden Mo-Komplex 2a eine schwache Kopplung zwischen dem Methinproton des Phenylethyl-Restes und dem Thioamidproton von 0.66 bzw. 1.1 Hz zu beobachten. Das Thioamid-proton ist im Komplex 3a gegenüber 2a um etwa 1 ppm nach tieferem Feld verschoben.

Kinetische Untersuchungen

Die optisch reinen Diastereomeren sind im festen Zustand konfigurationsstabil, epimerisieren jedoch in Lösung nach Geschwindigkeitsgesetzen 1. Ordnung. Die Abnahme des Drehwerts als Funktion der Zeit wurde für den Thioformamid-Komplex (+)-2a in Toluollösung in Schritten von 10°C zwischen 20 und 40°C polarimetrisch verfolgt. Aus der Steigung der Geraden $lg([α]_t - [α]_\infty)$ gegen die Zeit t werden für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht (+)-2a ⇌ (-)-2a folgende Ge-schwindigkeitskonstanten erhalten: $k = 1.125 \times 10^{-4}$ (20°C), $k = 3.793 \times 10^{-4}$ (30°C), $k = 1.341 \times 10^{-3} s^{-1}$ (40°C). Die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_A beträgt 22.6 ± 0.3 kcal/mol, die Aktivierungsparameter nach Eyring lassen sich für $T = 30^\circ C$ berechnen zu: $\Delta H^\ddagger = 21.9 \pm 0.3$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -1.74 \pm 0.1$ cal/grad·mol, $\Delta G^\ddagger = 22.5 \pm 0.3$ kcal/mol. Für die Epimerisierung wird, wie bereits beschrieben⁶⁻¹¹⁾, eine intramolekulare metallzentrierte Umlagerung angenommen.

Die Verbindungen 2a-g, 3a, b epimerisieren verschieden rasch. Vergleicht man die bei 40°C in Toluollösung bestimmten Halbwertszeiten, so lässt sich eine deutliche Ab-hängigkeit der Epimerisierungsgeschwindigkeit vom Rest R und vom Zentralmetall M erkennen (Tab. 3). Komplex 2g mit dem Substituenten NHR* epimerisiert zwischen 4- und 13 mal langsamer als die übrigen Verbindungen. In der aromatischen Reihe sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Die OCH₃-Gruppe und die ankondensierten

²⁰⁾ H. Brunner und J. Wachter, Angew. Chem. 88, 342 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 316 (1976).

²¹⁾ T. A. George und C. D. Sterner, Inorg. Chem. 15, 165 (1976).

Benzolringe in den Naphthylresten wirken leicht beschleunigend gegenüber dem unsubstituierten Aromaten. Überraschend ist die Reihenfolge der Epimerisierungsgeschwindigkeiten für die Verbindungen **2a–c** mit den Substituenten H, CH₃ und C₆H₅. Sterische Einflüsse lassen sich in der vorliegenden Verbindungsreihe nur schwer abschätzen⁷⁾.

Tab. 3. Halbwertszeiten [min] für die Annäherung an die Epimerisierungsgleichgewichte der Mo- und W-Thioamidato-Komplexe; polarimetrische Messung bei 40°C in Toluollösung

	a	b	c	d	e	f	g
2	8.6	42.0	32.0	29.0	25.5	26.5	111.4
3	3.0	15.6	—	—	—	—	—

Vergleicht man die neu dargestellten Dicarbonylcyclopentadienyl(thioamidato)-molybdän- und -wolfram-Verbindungen **2** und **3** hinsichtlich der Konfigurationsstabilität am Metallatom mit den bereits bekannten optisch aktiven Übergangsmetallkomplexen des Typs C₅H₅M(CO)₂LL', so ergibt sich folgende Reihe abnehmender Epimerisierungsgeschwindigkeit: LL' = *o*-metallierte Benzaldimine, Thioamide, Schiff-Basen des 2-Pyridincarbaldehyds und 2-Pyrrolcarbaldehyds.

Nach Ablauf von 10 Halbwertszeiten hat sich zwischen den (+)- und (-)-Diastereomeren jeden Paares das Epimerisierungsgleichgewicht eingestellt. Das Isomerenverhältnis im Gleichgewicht kann durch Integration geeigneter Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt werden²²⁾. Diese Diastereomerenverhältnisse (Tab. 4) sind ein Maß für die optische Induktion des (S)-1-Phenylethyl-Restes bei der Ausbildung der beiden möglichen Konfigurationen am Metallatom im Gleichgewicht. Die optische Induktion ist gering für die Wasserstoffverbindungen **2a** und **3a**. Sie steigt über die Methyl-Komplexe **2b** und die Arylderivate **2c, d, f** an, bis sie bei der 1-Naphthylverbindung **2e** den Wert 87:13 erreicht, entsprechend einer 74 proz. optischen Reinheit von (+)-**2e** im Gleichgewicht²⁰⁾.

Tab. 4. Diastereomerenverhältnisse (+)/(-) im Epimerisierungsgleichgewicht für die Mo- und W-Komplexe **2** und **3**, gemessen durch ¹H-NMR-Integration von CDCl₃-Lösungen bei der angegebenen Temperatur

	a	b	c	d	e	f
2	50:50 (40°C)	69:31 (50°C)	77:23 (60°C)	75:25 (55°C)	87:13 (25°C)	78:22 (55°C)
3	50:50 (40°C)	75:25 (40°C)	83:17 (50°C)	—	—	—

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Firma Dynamit Nobel AG für die Überlassung von (–)(S)-1-Phenylethylamin.

²²⁾ H. Brunner, W. A. Herrmann und J. Wachter, J. Organomet. Chem. **107**, C11 (1976).

Tab. 5. Schmelzpunkte und analytische Daten der optisch rein isolierten Mo- und W-Thioamidato-Komplexe 2 und 3

	Dicarbonylcyclopentadieny)-	Schmp. (°C)		Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
(+)- 2a	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]thioformamidato- <i>N,S</i> }molybdän	92.5		C ₁₆ H ₁₄ NO ₂ SMo (381.2)	Ber. 50.41 3.97 3.67 Gef. 50.55 3.96 3.72
(+)- 2b	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]thioacetamidato- <i>N,S</i> }molybdän	155 – 156		C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ SMo (395.3)	Ber. 51.64 4.33 3.54 Gef. 51.84 4.37 3.54
(+)- 2c	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]thiobenzamidato- <i>N,S</i> }molybdän	126 (Zers.)		C ₂₂ H ₁₉ NO ₂ SMo (457.4)	Ber. 57.77 4.19 3.06 Gef. 57.59 4.22 3.09
(-)- 2d	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]-4-methoxy-thiobenzamidato- <i>N,S</i> }molybdän	122 – 123		C ₂₃ H ₂₁ NO ₃ SMo (487.4)	Ber. 56.67 4.34 2.87 Gef. 56.54 4.41 2.86
(+)- 2e	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]-1-thiophosäureamidato- <i>N,S</i> }molybdän	139 (Zers.)		C ₂₆ H ₂₁ NO ₂ SMo (507.4)	Ber. 61.53 4.17 2.76 Gef. 61.45 4.24 2.75
(-)- 2e		155 (Zers.)		C ₂₆ H ₂₁ NO ₂ SMo (507.4)	Ber. 61.53 4.17 2.76 Gef. 61.67 4.15 2.81
(-)- 2f	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]-2-thiophosäureamidato- <i>N,S</i> }molybdän	130 (Zers.)		C ₂₆ H ₂₁ NO ₂ SMo (507.4)	Ber. 61.53 4.17 2.76 Gef. 61.74 4.39 2.73
(+)- 2g	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]-N'-(1-phenylethyl)-thioureido- <i>N,S</i> }molybdän	140 (Zers.)		C ₂₄ H ₂₄ NO ₂ SMo (500.4)	Ber. 57.60 4.83 6.39 Gef. 57.78 5.05 6.41
(-)- 2g		140 (Zers.)		C ₂₄ H ₂₄ NO ₂ SMo (500.4)	Ber. 57.60 4.83 6.39 Gef. 57.76 5.06 6.25
(+)- 3a	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]thioformamidato- <i>N,S</i> }wolfram	96		C ₁₆ H ₁₅ NO ₂ SW (469.2)	Ber. 40.97 3.22 2.98 Gef. 41.09 3.14 3.01
(+)- 3b	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]thioacetamidato- <i>N,S</i> }wolfram	164 (Zers.)		C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ SW (483.2)	Ber. 42.25 3.54 2.90 Gef. 42.11 3.22 2.91
(+)- 3c	-{N-[<i>S</i> -1-phenylethyl]thiobenzamidato- <i>N,S</i> }wolfram	136 (Zers.)		C ₂₂ H ₁₉ NO ₂ SW (545.3)	Ber. 48.45 3.51 2.57 Gef. 48.57 3.54 2.57

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und unter Verwendung von absolutierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die analytischen Daten und Schmelzpunkte der neu dargestellten Komplexe sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Darstellung der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe von Molybdän und Wolfram: 1.1 bzw. 1.5 g (4 mmol) $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ bzw. $C_5H_5W(CO)_3Cl$ werden mit 4.1 mmol des entsprechenden Thioamids in 80 ml Pyridin 2 h 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 Thioamidato-Komplexe in Ausbeuten von 20–40% (Mo-Verbindungen) bzw. 30–55% (W-Verbindungen). Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öle kristallisieren beim Behandeln mit Pentan. In den mikrokristallinen Verbindungen ist je nach eingesetztem Thioamid eines der beiden Diastereomeren zum Teil in beträchtlichem Überschuß vorhanden.

Diastereomerentrennung: Die Rohprodukte werden bei Raumtemp. in der kleinstmöglichen Menge Ether 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 **2a**, **b**, **c**, **g**, **3a**, **b**, **c** die bei 365 nm (+)-drehenden und im Gleichgewicht begünstigten Diastereomeren, im Fall der Komplexe **2d**, **f** die (–)-drehenden Isomeren. Die Verbindungen sind nach weiteren zwei Kristallisationsschritten optisch rein.

Der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(1-naphthoësäurethioamidato)molybdän-Komplex (**2e**) wird folgendermaßen getrennt: 700 mg (1.4 mmol) des orangebraunen Rohprodukts werden bei Raumtemp. in 120 ml Ether gelöst und anschließend über Kieselgel filtriert. Nach Zugabe von 12 ml Pentan kristallisieren bei –25°C im Laufe von mehreren Tagen 50 mg (7%) des optisch reinen (–)₃₆₅-Diastereomeren in Form dunkelrotbrauner Prismen aus. Aus der eingegangten Mutterlauge lassen sich 200 mg (28%) an rotbraunen Prismen des leichter löslichen optisch reinen (+)₃₆₅-Isomeren isolieren.

[222/76]