

Preliminary communication

OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

XXXIX*. STEREOSPEZIFISCHE PHENYL-ADDITION AN DAS
 $C_5H_5(CO)_2Mo$ -PYRIDIN-CARBALDIMIN-KATION

HENRI BRUNNER* und JOACHIM WACHTER

Institut für Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. April 1976)

Summary

The addition of $C_6H_5^-$ to the NN' ligand (NN' = Schiff base of pyridine carbaldehyde-(2) and (S) - $(-)$ - α -phenylethylamine) in $[C_5H_5Mo(CO)_2NN']PF_6$ occurs stereospecific from the side opposite to the C_5H_5 -ring.

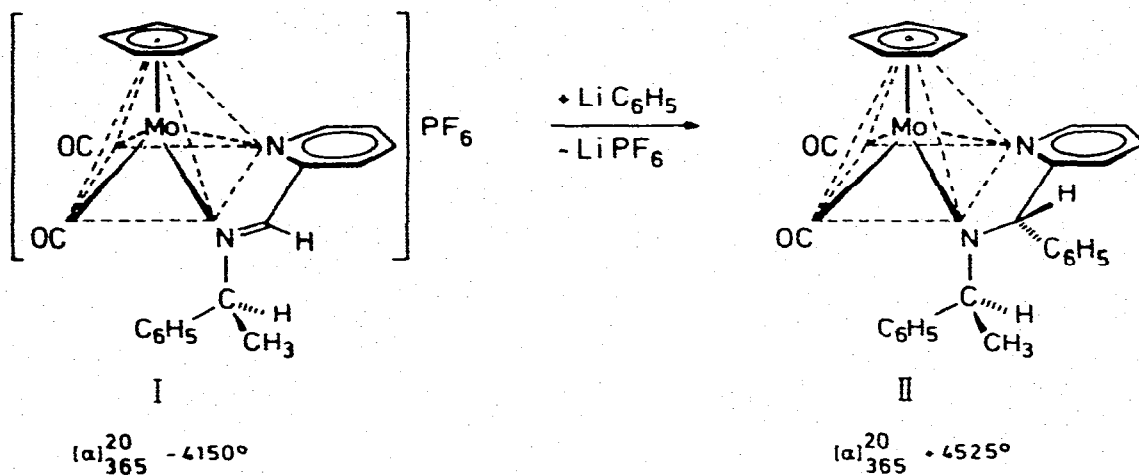
Die kationischen Pyridin-carbaldimin-Komplexe I addieren Nucleophile, $X = H^-, C_6H_5^-$ usw., am Azomethinkohlenstoffatom der C—N-Doppelbindung [2]. Dabei bildet sich für $X \neq H^-$ ein neues Chiralitätszentrum im Chelatliganden. Mit Hilfe des optisch reinen Komplexes $(-)$ $_{365} [C_5H_5Mo(CO)_2NN']PF_6$ I (NN' = Schiffbase aus Pyridin-carbaldehyd-2 und S - $(-)$ - α -Phenyläthylamin) bekannter absoluter Konfiguration [3,4] sollte geprüft werden, ob die Phenyladdition am Azomethinkohlenstoffatom bevorzugt von der dem C_5H_5 -Rest zugewandten oder abgewandten Seite erfolgt und wie hoch das Ausmass der Stereoselektivität bei dieser Reaktion ist.

Bei der Umsetzung des optisch reinen Komplexes I, $[\alpha]_{365}^{20} -4150^\circ$, mit Phenyllithium erhält man in 22 %iger Ausbeute den orangefarbenen Neutralkomplex II, $[\alpha]_{365}^{20} +4525^\circ$. II zeigt im IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei 1920 und 1815 cm^{-1} .

Im Massenspektrum tritt bei m/e 506 der Molekülpeak der ^{98}Mo -Spezies auf. Das 1H -NMR-Spektrum enthält für die C_5H_5 -Protonen nur ein scharfes Singulett bei τ 4.93 ppm und für die Methylgruppe nur ein Dublett bei τ 8.29 ppm ($J(CH_3-CH)$ 6.5 Hz).

In den bisher untersuchten Diastereomerenpaaren $C_5H_5Mo(CO)_2LL'$ mit entgegengesetzter Konfiguration am Metallatom unterscheiden sich die Diastereomeren in ihren 1H -NMR-Spektren [5,6]. Daher schliessen wir aus dem 1H -NMR-Spektrum von II, dass bei der Phenyladdition an I stereospezifisch

*XXXVIII. Mitteil. siehe Ref. 1.



nur eines der beiden möglichen Derivate gebildet wird. Aufgrund von Modellvorstellungen ordnen wir ihm Struktur II zu, in der die Phenyladdition ausschliesslich von der dem C_5H_5 -Ring abgewandten Seite erfolgt ist.

Sämtliche bisher dargestellten optisch aktiven Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LL}'$ epimerisieren in Lösung durch Konfigurationsänderung am Mo-Atom [5-7]. Die Geschwindigkeit dieser intramolekularen Umlagerung,

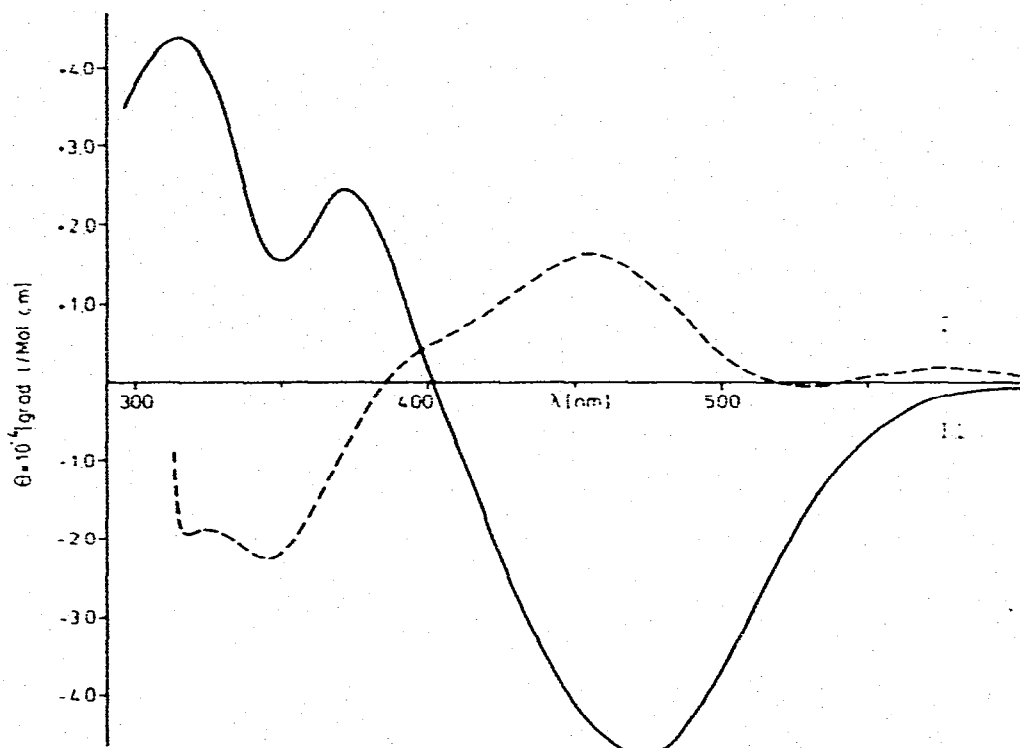


Fig.1. CD-Spektren von I (10^{-3} M in Aceton) und II (10^{-3} M in Toluol).

die polarimetrisch oder $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden kann, ist stark von den Chelatliganden LL' abhängig [5,6]. Die Epimerisierung führt zu Gleichgewichten, in denen eines der beiden Diastereomeren stark dominieren kann [8]. Dieses Verhalten ist für II nicht zu beobachten. Auch beim Erhitzen von II in Toluol-Lösung auf 90°C ist weder eine Abnahme der Drehwerte noch ein Auftreten neuer $^1\text{H-NMR}$ -Signale für das Isomere mit der zu II spiegelbildlichen Konfiguration am Mo-Atom zu erkennen.

Auffallend ist, dass I und II entgegengesetzte Drehwerte und CD-Spektren haben (Fig. 1). Da bei der Reaktion von I mit LiC_6H_5 , die Konfiguration am Mo-Atom erhalten bleibt, ist dies auf die Umwandlung des Imin-Stickstoffs in I in den Amido-Stickstoff in II zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

Die Suspension von 1.1 g (1.9 mmol) I in 100 ml Äther wird bei -78°C mit 1.9 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, gelöst in 10 ml Äther, versetzt und nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur 4 Std. gerührt. Das Komplexsalz I geht dabei in Lösung. Die Chromatographie an SiO_2 mit Benzol liefert 210 mg (22 %) II in Form eines orangen Pulvers. Schmp. 149°C (Zers.). (Gef.: C, 64.17; H, 4.80; N, 5.55; Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) 506 (bzgl. ^{98}Mo). $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Mo}$ ber.: C, 64.29; H, 4.79; N, 5.55 %; Mol.-Gew. 504.4).

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Firma Dynamit Nobel AG danken wir für Überlassung von S-(–)- α -Phenyläthylamin.

Literatur

- 1 H. Brunner und J. Wachter, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 J. Wachter, Dissertation, Universität Regensburg, 1976.
- 3 H. Brunner und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3600.
- 4 S.J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 353.
- 5 H. Brunner, *Top. Curr. Chem.*, 56 (1975) 67.
- 6 H. Brunner und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 307.
- 7 E. Pfeiffer, J. Kuyper und K. Vrieze, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 371.
- 8 H. Brunner, W.A. Herrmann und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C11.