

## Preliminary communication

# OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

## **XXXVII\*. OPTISCHE INDUKTION ZWEIZÄHNIGER LIGANDEN IN QUADRATISCH-PYRAMIDALEN Mo-KOMPLEXEN**

HENRI BRUNNER\*, WOLFGANG A. HERRMANN und JOACHIM WACHTER

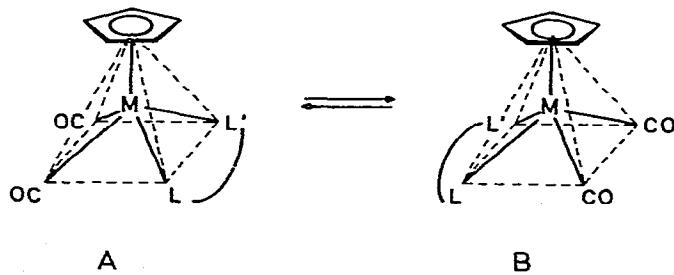
*Chemisches Institut der Universität Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Dezember 1975)

## Summary

The optical induction is investigated of chelate ligands LL' in  $C_5H_5Mo(CO)_2 \cdot LL'$ . The ligands contain an asymmetric center, and two configurations at the Mo atom exist.

Bei Einführung eines unsymmetrischen Chelatliganden LL' in die quadratisch pyramidalen Komplexe  $C_5H_5M(CO)_2LL'$  wird das Metallatom zu einem Asymmetriezentrum [2, 3]. Enthält der Ligand LL' ein Chiralitätszentrum, so entstehen zwei Diastereomere A und B, die sich trennen lassen [4-7]. Bei höheren Temperaturen wandeln sich die beiden Diastereomeren in intramolekularen Reaktionen 1. Ordnung bis zur Einstellung des Gleichgewichts ineinander um [2, 4-9]. 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'. Die optische Induktion für die Gleichgewichtsgemische einiger neutraler und kationischer Komplexe ist in den Tabellen 1 und 2 angegeben.



\*XXXVI. Mitteil. siehe Ref. 1.

TABELLE 1

GLEICHGEWICHTSVERHÄLTNISSE A/B DER KOMPLEXE I-IV IN  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{R}^* = \text{SCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ )

	I	II	III	IV
- R	- H	- $\text{CH}_3$	- 	- 
	40°C 50:50	50°C 69:31	65°C 77:23	50°C 87:13

Bei den Thioamid-Komplexen I-IV variiert die optische Induktion beträchtlich (Tab. 1). Während im Thioameisensäure-Derivat I die beiden Diastereomeren A und B nahezu im Verhältnis 1 : 1 gebildet werden, nimmt die optische Induktion bei den Verbindungen II und III mit R = Methyl bzw. Phenyl zu, bis beim 1-Naphthyl-Derivat IV ein Isomerenverhältnis von 87 : 13 erreicht wird. In diesem Fall liegt das im Überschuss vorhandene Diastereomere im Gleichgewicht zu 74% optisch rein vor. Über eine Rotationsbehinderung des 1-Naphthylrestes in IV wird demnächst berichtet.

Die asymmetrische Induktion der Schiffschen Base von Pyridincarbaldehyd-2 mit S-(-)- $\alpha$ -Phenyläthylamin in V führt in verschiedenen Lösungsmitteln zu Isomerenverhältnissen von 60 : 40 bis 63 : 37. Bei Einführung einer *para*-Methylgruppe (VI) vermindert sich in Aceton- $d_6$  das Isomerenverhältnis auf 52 : 48; eine *ortho*-Methylgruppe (VII) erhöht es auf 57 : 43. Wie bei den Halbwertszeiten für die Epimerisierung liegt das 2,4-Dimethyl-Derivat VIII in der Mitte [6]. Im Vergleich zu den Komplexen der Schiffbasen von Pyridin- und Pyrrolcarbaldehyd-2 (V-X) ist die optische Induktion in den entsprechenden Derivaten der Schiffbasen des *o*-metallierten Benzaldehyds XI wesentlich höher. Die Metallvariation von Mo zu W in XI führt im Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  zu einer Verschiebung im Isomerenverhältnis von 71 : 29 auf 74 : 26. Obwohl im Dithiocarbamat-Komplex XII die Asymmetriezentren am Metallatom und im Liganden weit auseinander liegen, wird bei -26°C ein Isomerenverhältnis von 59 : 41 beobachtet [9]. Tab. 2 zeigt, dass die Gleichgewichtslage wenig vom Lösungsmittel abhängt. Interessant ist, dass im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das zum mengenmäßig überwiegenden Isomeren gehörende  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal stets bei höherem Feld liegt.

Die Halbwertszeiten für die Konfigurationsänderung am Mo-Atom sind aus polarimetrischen Messungen bekannt [5-8]. Die in den Tab. 1 und 2 angegebenen Gleichgewichtskonstanten wurden nach Ablauf von mehr als 10 Halbwertszeiten durch Integration geeigneter  $^1\text{H}$ -NMR-Signale ermittelt. Die Werte stimmen mit den aus den Enddrehwerten der Epimerisierungskinetik errechneten Ergebnissen überein, soweit optisch reine Verbindungen vorliegen.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

TABELLE 2

GLEICHGEWICHTSVERHÄLTNISSE A/B DER KOMPLEXE V-XII IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN ( $R^* = SCH(CH_3)(C_6H_5)$ )

	DM SO - d <sub>6</sub>	DMF - d <sub>6</sub>	Aceton - d <sub>6</sub>	Toluol - d <sub>8</sub>
V	85°C 62:38	55°C 60:40	85°C 63:37 (HMPT-d <sub>18</sub> )	
VI	85°C 52:48		85°C 52:48	
VII	85°C 58:42	75°C 60:40	85°C 57:43	
VIII	85°C 56:44	85°C 55:45	85°C 56:44	
IX	85°C 51:49		85°C 52:48	
X	85°C 53:47	85°C 53:47	85°C 53:47	85°C 53:47
XI	33°C 71:29 (CDCl <sub>3</sub> )		33°C 67:33	33°C 72:28
XII				-26°C 59:41

Der Firma Dynamit Nobel AG danken wir für die Überlassung von S-(-)- $\alpha$ -Phenyläthylamin.

## Literatur

- 1 H. Brunner, J. Doppelberger, E.O. Fischer und M. Lappus, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 2 H. Brunner, Top. Curr. Chem., 56 (1975) 67.
- 3 K.W. Barnett und D.W. Slocum, J. Organometal. Chem., 44 (1972) 1.
- 4 H. Brunner und W.A. Herrmann, Chem. Ber., 105 (1972) 3600.
- 5 H. Brunner und W.A. Herrmann, J. Organometal. Chem., 63 (1973) 339.
- 6 H. Brunner und W.A. Herrmann, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 423.
- 7 H. Brunner und J. Wachter, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 8 H. Brunner und W.A. Herrmann, Chem. Ber., 106 (1973) 632.
- 9 H. Brunner, T. Burgemeister und J. Wachter, Chem. Ber., 108 (1975) 3349.