

Die neue Verbindung kann aus Toluol rein in Form schwarzer dendritischer Kristallaggregate erhalten werden; Umkristallisieren liefert auch bei langsamem Abkühlen (2–3 d) keine für Einkristalluntersuchungen brauchbaren Kristalle. Die Identität der so isolierten Substanz mit den zur Strukturanalyse herangezogenen Kristallen wird durch Elementaranalyse und Debye-Scherrer-Diagramme bewiesen. Die Verbindung löst sich mit roter Farbe in Toluol, Aceton etc. Sie ist luftbeständig und schmilzt nicht unterhalb 250 °C.

#### Arbeitsvorschrift

4 mmol *cis*-PtCl<sub>2</sub>(NCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und 4 mmol S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> werden in ca. 100 ml Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die gelbe Lösung sich tief weinrot färbt. Man läßt im Heizpilz über Nacht erkalten und filtriert einen pulvrigen schwarzen, mit tiefvioletten Kristallen durchsetzten Niederschlag ab. Dieser wird mit Toluol extrahiert (Soxhlet), und beim Erkalten kristallisiert PtCl(S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) aus. Durch Eindunsten der Reaktionslösung erhält man einen weiteren Anteil der Verbindung. Ausbeute ca. 10%; Fp > 250 °C. IR (Nujol): 1005, 834, 820, 730, 717, 696, 663, 502, 334 cm<sup>-1</sup>, alle Banden stark. UV (in Dioxan, Werte in Klammern in Aceton): 576 (534), 413 (408), 378 (373) nm<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 15. November 1979 [Z 536]

- [1] J. Weiss, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 635 (1966); G. G. Alange, A. J. Banister, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 203 (1978).
- [2] D. T. Haworth, G. Y. Lin, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1839 (1977).
- [3] A. A. Bhattacharyya, J. A. McLean, Jr., A. G. Turner, Inorg. Chim. Acta 34, L 199 (1979).
- [4] U. Thewalt, Angew. Chem. 88, 807 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 765 (1976).
- [5] F. R. Hartley: The Chemistry of Platinum and Palladium. Applied Science Publ., London 1973, S. 462.
- [6] Rhombisch, D<sub>2h</sub><sup>h</sup>-Pbm, *a* = 5.165(4), *b* = 10.750(3), *c* = 13.173(4) Å, *Z* = 4, *ρ*<sub>ber</sub> = 3.64 g/cm<sup>3</sup>. *R* = 0.066 für 683 absorptionskorrigierte, unabhängige Reflexe mit *I* > 3.0σ(*I*) (Siemens-AED, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, 5-Wert-Methode, 2θ max. = 60°).
- [7] a) B. D. Sharma, J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1963); b) S. N. Nabi, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, ibid. B33, 2309 (1977); c) J. J. Mayerle, J. Kuyper, G. B. Street, Inorg. Chem. 17, 2610 (1978).
- [8] Für die Messung der Spektren danken wir Dipl.-Chem. A. Kratz.

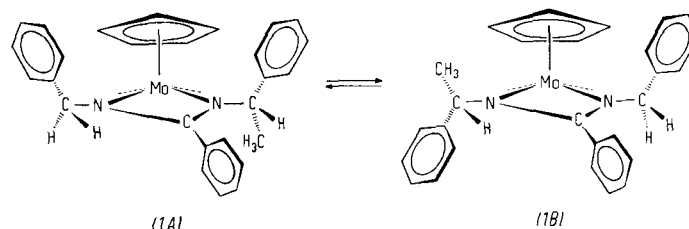
### Konformationsanalyse von 1-Phenylethyl-Substituenten in Metallkomplexen und ihre Bedeutung für die asymmetrische Katalyse<sup>[\*\*]</sup>

Von Henri Brunner, Giuseppe Agrifoglio, Ivan Bernal und Michael W. Creswick<sup>[\*]</sup>

Die Phenylgruppen der P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten in Metallkomplexen von Chelatphosphanen nehmen axial/äquatoriale Positionen ein, in denen sie nahezu rechte Winkel miteinander bilden<sup>[2]</sup>. Diese Phenyl-Orientierungen übertragen bei der asymmetrischen Katalyse die chirale Information vom Chelatgerüst der optisch aktiven Phosphane auf die benachbarten Koordinationsstellen des Metallatoms, an denen die Katalyse abläuft<sup>[2]</sup>. Wir zeigen hier die Beeinflussung von

Koordinationsstellen in Metallkomplexen mit optisch aktiven 1-Phenylethyl-Substituenten an Chelatringen.

Bei der Umsetzung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>Cl mit optisch aktiven (S)-Amidinen HNR—CR'—NR\* entstehen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mo-amidinato-Komplexe, die sich nur in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden. Für R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R\* = CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) können die beiden Diastereomere (1A) und (1B) durch fraktionierende



Kristallisation optisch rein erhalten werden. Nach Äquilibrierung bezüglich der Mo-Konfiguration bei 70 °C in Aceton beträgt das Diastereomerenverhältnis (1A)/(1B) = 70:30. Vom thermodynamisch stabileren Isomer (1A) wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1).

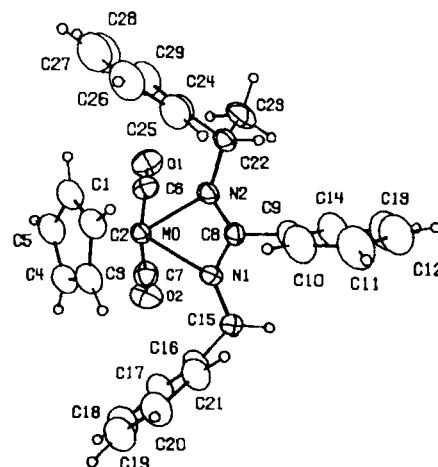


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (1A) im Kristall. Orange Rhomben, Raumgruppe P1, *Z* = 2, *a* = 9.796(9), *b* = 11.875(4), *c* = 11.885(3) Å, α = 88.27(2), β = 67.42(5), γ = 83.71(2)°; *V* = 1268.21 Å<sup>3</sup>; *ρ*<sub>ber</sub> = 1.400, *ρ*<sub>gef</sub> = 1.389 g·cm<sup>-3</sup>. Von 3907 gemessenen Reflexen (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, λ = 0.71073 Å) wurden 3575 mit *I* > 2σ(*I*) für die Verfeinerung der Struktur verwendet; *R* = 3.77, *R*<sub>w</sub> = 3.82%, *w* = 1/σ<sup>2</sup>(*F*). Die absolute Konfiguration wurde mit der Bijvoet-Methode unter Verwendung von 12 starken Reflexen bestimmt. Die Sequenz C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> > NCH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) > NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> definiert die absolute Konfiguration von Mo als (*R*) und die Gesamtkonfiguration von (1A) als (*R,S*). Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige, nahezu gleiche Moleküle I und II. Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel von I: Mo—N1 2.175(7), Mo—N2 2.199(6), N1—C8 1.300(11), N2—C8 1.295(11), C15—N1 1.448(14), C22—N2 1.448(12) Å; N1—Mo—N2 59.2(2), N1—C8—N2 112.8(8), Mo—N1—C8 94.4(5), Mo—N2—C8 93.4(5), Mo—N1—C15 138.2(5), Mo—N2—C22 140.6(5)°; Cp—Ph(C16—C21) 58.8, Cp—Ph(C24—C29) 62.6, Cp—(Ligandenebene) 142.8, Ligandenebene—Ph(C16—C21) 89.3, Ligandenebene—Ph(C24—C29) 80.5°.

Die Ebene der Phenylgruppe R' am C-Atom des Chelatringes befindet sich nahezu senkrecht zur Ringebene. Die Orientierung der Substituenten R und R\* an den N-Atomen wird von der Tendenz der C—H-Bindungen beider Substituenten, sich in der Ligandenebene anzuordnen, bestimmt. Beide Phenylgruppen weisen in Richtung des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Restes, während die Methylgruppe des (S)-1-Phenylethylrestes und ein Wasserstoffatom des Benzylrestes zu den CO-Liganden (nicht eingezeichnet) gerichtet sind. Die gleiche Konformation des (S)-1-Phenylethylrestes ergab sich bei der Röntgenstrukturanalyse des Thioacetamidato-Komplexes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>MoSC(R')N(R\*)<sup>[3]</sup> sowie von vier weiteren Thio-

[\*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. G. Agrifoglio  
Institut für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. I. Bernal, M. Creswick  
Department of Chemistry, University of Houston  
Houston, Texas 77004 (USA)

[\*\*] 66. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, sowie von der US-National Science Foundation und der R. A. Welch Foundation unterstützt. — 65. Mitteilung: [1].

amidato-Komplexen<sup>[4]</sup>. Wie bei (1A) handelt es sich bei diesen Komplexen ausnahmslos um die im Gleichgewicht begünstigten *A*-Diastereomere. Beim Thioamidato-Komplex mit  $R' = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ ,  $R^* = \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  konnte erstmals eine Röntgen-Strukturanalyse von einem *B*-Diastereomer durchgeführt werden<sup>[4]</sup>. Dabei ergab sich folgende Konformation des (*S*)-1-Phenylethylrestes: C—H-Bindung in der Ligandenebene, Methylgruppe in Richtung auf den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Rest und Phenylgruppe in Richtung auf einen der beiden CO-Liganden. Diese Konformation ist auch in (1B) angedeutet.

Diese Ergebnisse können folgendermaßen interpretiert werden: Konformationsbestimmend für die Orientierung eines (*S*)-1-Phenylethylrestes ist die koplanare Einstellung der C—H-Bindung des Asymmetriezentrums mit der C—R'-Bindung des Chelattrings. Dazu kommen die schwache Anziehung zwischen dem Phenylsubstituenten des Asymmetriezentrums in  $R^*$  und der  $\text{MC}_5\text{H}_5$ -Gruppe (der  $\beta$ -Phenyleffekt) sowie die schwache Abstoßung zwischen dem Alkylrest des Asymmetriezentrums in  $R^*$  und der  $\text{MC}_5\text{H}_5$ -Gruppe.

Die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale der Diastereomere (1A) und (1B) erscheinen in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  bei  $\delta = 4.73$  und  $5.39$ , die der Analoga (2A) und (2B) mit  $R = \text{Isopropyl}$  anstelle von Benzyl bei  $\delta = 5.11$  bzw.  $5.77$ . Diese Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind die Konsequenz einer Hochfeldverschiebung der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale in allen Verbindungen, in denen eine  $\text{MC}_5\text{H}_5$ /Phenyl-Wechselwirkung auftritt. Diese Verschiebung kommt dadurch zustande, daß die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen in den inneren Anisotropiebereich der Phenylgruppe fallen. Die Hochfeldverschiebung durch den  $\beta$ -Phenyleffekt, die bei (1A) zweimal, bei (1B) und (2A) einmal und bei (2B) gar nicht auftritt, charakterisiert die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $46 \text{ C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}$ -amidinato- und -thioamidato-Komplexen<sup>[5,6]</sup>. Sie beweist, daß die durch Röntgen-Strukturanalysen ermittelten Konformationen nicht nur auf Kristalleffekten beruhen, sondern auch in Lösung die Vorzugskonformationen sind.

Im Gleichgewicht  $A \rightleftharpoons B$  sind die Isomere *A* stets in höheren Konzentrationen vorhanden als die Isomere *B*. Dies ist in erster Linie auf die Anziehung  $\text{C}_6\text{H}_5/\text{MC}_5\text{H}_5$  zurückzuführen, die für die (*R*)-Konfiguration des Mo-Atoms in (1A) möglich ist, nicht jedoch für die (*S*)-Konfiguration in (1B). Dieser  $\beta$ -Phenyleffekt erklärt jedoch nicht den Gang in den Gleichgewichtswerten  $A:B = 70:30$ ,  $87:13$ ,  $97:3$ , wenn in den Amidinato-Komplexen (1) die Alkylgruppe am Asymmetriezentrum in  $R^*$  in der Reihe Methyl, Ethyl, Isopropyl variiert. Hierzu ist die Annahme einer zunehmenden Abstoßung Alkyl/ $\text{MC}_5\text{H}_5$  bei größer werdendem Alkylrest in  $R^*$  erforderlich, entsprechend einer Destabilisierung von *B*. Befinden sich neben H zwei verschiedene Alkylreste am Asymmetriezentrum in  $R^*$ , dann sind die Energieunterschiede zwischen *A* und *B* nur klein. *A:B* liegt zwischen  $50:50$  und  $60:40$ ; die kleinere Alkylgruppe dürfte in *A* auf den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden weisen.

Die Einstellung eines 1-Phenylethylrestes zur Ligandenebene gemäß *A* oder *B*, je nach der Konfiguration am Mo-Atom, gilt nur für Verbindungen, die am benachbarten C-Atom des Chelattrings einen großen Substituenten enthalten. Wie die Gleichgewichtsverhältnisse  $A:B = 74:26$ ,  $78:22$  und  $87:13$  für die Thioamidato-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoSC}(\text{R}')\text{N}(\text{R}^*)$  zeigen, werden die Effekte in der Richtung  $R' = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  größer<sup>[5,6]</sup>. Im Gegensatz dazu sind die Konformationen *A* und *B* nicht die Vorzugskonformationen der Verbindungen, in denen dem 1-Phenylethyl-Substituenten im Chelatring eine C—H-Bindung benachbart ist, wie in den  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}$ -thioformamidato- und -pyridinimin-Komplexen<sup>[1,5]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß der konformationsbestimmende Effekt (C—H des 1-Phenylethylrestes in der Ligandenebene) auf die sterische Hinderung zwischen

Phenyl- und Methylgruppen in  $R^*$  und dem großen Substituenten  $R'$  am benachbarten C-Atom zurückzuführen ist. Auch die Abstoßung Alkyl von  $R^*/\text{MC}_5\text{H}_5$  dürfte sterische Gründe haben. Die Anziehung  $\text{C}_6\text{H}_5$  von  $R^*/\text{MC}_5\text{H}_5$ , die auch im stark negativen  $\lambda$ -Parameter für Phenyl im Ruch/Ugi-Modell zum Ausdruck kommt<sup>[6]</sup>, wird in der vorliegenden Röntgen-Strukturanalyse insbesondere durch die Orientierung der Benzylgruppe bestätigt.

Die katalytische Aktivität von Amidinato-Komplexen ist belegt<sup>[7]</sup>. Damit bietet die beschriebene Konformationsanalyse die Möglichkeit, mit optisch aktiven 1-Phenylalkyl-Substituenten in Amidinato-Komplexen und ähnlichen Verbindungen dem Chelatring benachbarte Koordinationsstellen kontrolliert zu beeinflussen.

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 533]

- [1] H. Brunner, D. K. Rastogi, Inorg. Chem. 19, 891 (1980).
- [2] D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, Inorg. Chem. 18, 3125 (1979); B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, J. Am. Chem. Soc. 99, 5946 (1977); M. D. Fryzuk, B. Bosnich, ibid. 99, 6262 (1977); 100, 5491 (1978); R. G. Ball, N. C. Payne, Inorg. Chem. 16, 1187 (1977); S. Brunie, J. Mazan, N. Langlois, H. B. Kagan, J. Organomet. Chem. 114, 225 (1976); V. Gramlich, C. Saloman, ibid. 73, C61 (1974).
- [3] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 137, 329 (1977).
- [4] I. Bernal, unveröffentlicht.
- [5] H. Brunner, J. Wachter, Chem. Ber. 100, 721 (1977).
- [6] H. Brunner, R. Lukas, Chem. Ber. 112, 2528 (1979).
- [7] H. Brunner, G. Agrifoglio, Monatsh. Chem. 111, 275 (1980).

## Molekül- und Kristallstruktur von $\beta\text{-SeBr}^{[**]}$

Von Detlef Katryniok und Rüdiger Kniep<sup>[\*]</sup>

Beiträge zur Strukturchemie von Verbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{B}_2$  ( $\text{A} = \text{S, Se}$ ;  $\text{B} = \text{F, Cl, Br}$ ) stützten sich bisher vor allem auf spektroskopische Methoden<sup>[1]</sup>. Die Mehrzahl dieser elektronenreichen Chalkogenhalogenide ist leicht zugänglich und bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Erstmals stellen wir nun das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse an einem Beispiel aus dieser Gruppe vor: Es wird sowohl die Struktur des Moleküls von  $\beta\text{-SeBr}$  als auch der Molekülverband im kristallinen Zustand diskutiert. Strukturbeziehungen zu einem Tellursubiodid<sup>[2]</sup> zeichnen sich deutlich ab.

Nach DTA- und Röntgenpulveruntersuchungen enthält das System Se-Br die thermodynamisch stabilen Phasen  $\alpha\text{-SeBr}$  und  $\alpha\text{-SeBr}_4$ <sup>[3]</sup>; beide Verbindungen sind dimorph mit jeweils einer weiteren in bezug auf das Phasendiagramm metastabilen  $\beta$ -Phase. Ein Einkristall von  $\beta\text{-SeBr}$  wurde in einer Glaskapillare (Durchmesser 0.2 mm) mit einer Anordnung nach Simon et al.<sup>[4]</sup> im Temperaturgradienten  $25^\circ\text{C} \rightarrow -13^\circ\text{C}$  auf einem Diffraktometer aus der Schmelze ( $\text{SeBr}$ ) gezüchtet und seine Struktur bei  $-80^\circ\text{C}$  analysiert<sup>[5]</sup>.

Die Kristallstruktur von  $\beta\text{-SeBr}$  enthält  $\text{BrSeSeBr}$ -Moleküle, deren Geometrie und Bindungsverhältnisse in Abbildung 1 dargestellt sind. Der Se—Se-Abstand von  $2.241 \text{ \AA}$  im Molekül ist signifikant kleiner als in den Elementstrukturen ( $\text{Se}_{\text{hex}}$ :  $2.373$ ,  $\text{Se}_{\text{mkl}}$ :  $2.318 \text{ \AA}$ <sup>[6]</sup>) und vergleichbar mit dem entsprechenden IR-spektroskopisch bestimmten Abstand in  $\text{FSeSeF}$  ( $2.25 \text{ \AA}$ <sup>[1]</sup>); die Se—Br-Bindungslängen in  $\beta\text{-SeBr}$  entsprechen den terminalen Bindungslängen in den cubanartigen Molekülen ( $\text{SeBr}_4$ )<sub>4</sub> von  $\alpha\text{-SeBr}_4$  (Mittelwerte  $2.368(1)$  und  $2.36(3) \text{ \AA}$ <sup>[3]</sup>).

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Kniep, Dr. D. Katryniok  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.