

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*-PtCl₂(NCC₆H₅)₂ und 4 mmol S₄N₄ 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 pulvigen schwarzen, mit tiefvioletten Kristallen durchsetzten Niederschlag ab. Dieser wird mit Toluol extrahiert (Soxhlet), und beim Erkalten kristallisiert PtCl(S₄N₃) 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⁻¹, alle Banden stark. UV (in Dioxan, Werte in Klammern in Aceton): 576 (534), 413 (408), 378 (373) nm^[8].

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_{2h}¹⁶-Pbnm, $a = 5.165(4)$, $b = 10.750(3)$, $c = 13.173(4)$ Å, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.64$ g/cm³, $R = 0.066$ für 683 absorptionskorrigierte, unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ (Siemens-AED, Mo_{Kα}-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. Hursithouse, K. M. A. Malik, ibid. B 33, 2309 (1977); c) J. J. Mayerle, J. Kuypers, 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^[**]

Von Henri Brunner, Giuseppe Agrifoglio, Ivan Bernal und Michael W. Creswick^[*]

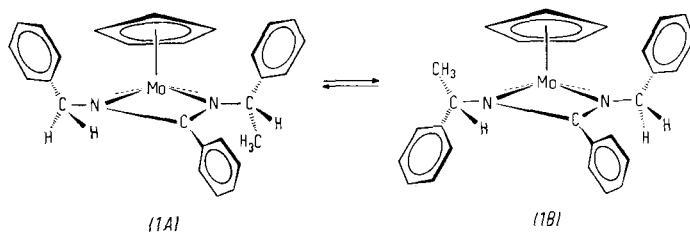
Die Phenylgruppen der P(C₆H₅)₂-Substituenten in Metallkomplexen von Chelatphosphanen nehmen axial/äquatoriale Positionen ein, in denen sie nahezu rechte Winkel miteinander bilden^[2]. Diese Phenyl-Orientierungen übertragen bei der asymmetrischen Katalyse die chirale Information vom Chelatgerüst der optisch aktiven Phosphane auf die benachbarten Koordinationsstellen des Metallatoms, an denen die Katalyse abläuft^[2]. Wir zeigen hier die Beeinflussung von

[*] 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].

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

Bei der Umsetzung von C₅H₅Mo(CO)₃Cl mit optisch aktiven (S)-Amidinen HNR—CR'—NR* entstehen C₅H₅(CO)₂Mo-amidinato-Komplexe, die sich nur in der Konfiguration am Mo-Atom unterscheiden. Für R = CH₂C₆H₅, R' = C₆H₅, R* = CH(CH₃)(C₆H₅) 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 Diastereomerieverhältnis (*1A*)/(*1B*) = 70:30. Vom thermodynamisch stabileren Isomer (*1A*) wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1).

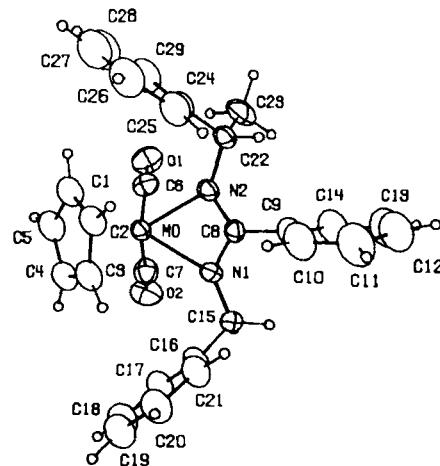


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls (*1A*) im Kristall. Orange Rhomben, Raumgruppe P1, $Z = 2$, $a = 9.796(9)$, $b = 11.875(4)$, $c = 11.885(3)$ Å, $\alpha = 88.27(2)$, $\beta = 67.42(5)$, $\gamma = 83.71(2)$ °, $V = 1268.21$ Å³; $\rho_{\text{ber}} = 1.400$, $\rho_{\text{ges}} = 1.389$ g·cm⁻³. Von 3907 gemessenen Reflexen (Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) wurden 3575 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Verfeinerung der Struktur verwendet; $R = 3.77$, $R_w = 3.82\%$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Die absolute Konfiguration wurde mit der Bijvoet-Methode unter Verwendung von 12 starken Reflexen bestimmt. Die Sequenz C₅H₅ > NCH(CH₃)(C₆H₅) > NCH₂C₆H₅ 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 anzusiedeln, bestimmt. Beide Phenylgruppen weisen in Richtung des C₅H₅-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 C₅H₅(CO)₂MoSC(R')N(R*)^[3] sowie von vier weiteren Thio-

amidato-Komplexen^[4]. Wie bei (1A) handelt es sich bei diesen Komplexen ausnahmslos um die im Gleichgewicht begünstigten A-Diastereomere. Beim Thioamidato-Komplex mit R' = 1-C₁₀H₇, R* = CH(CH₃)(C₆H₅) konnte erstmals eine Röntgen-Strukturanalyse von einem B-Diastereomer durchgeführt werden^[4]. Dabei ergab sich folgende Konformation des (S)-1-Phenylethylrestes: C—H-Bindung in der Ligandenebene, Methylgruppe in Richtung auf den C₅H₅-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 Chelatrings. Dazu kommen die schwache Anziehung zwischen dem Phenylsubstituenten des Asymmetriezentrums in R* und der MC₅H₅-Gruppe (der β-Phenyleffekt) sowie die schwache Abstoßung zwischen dem Alkylrest des Asymmetriezentrums in R* und der MC₅H₅-Gruppe.

Die C₅H₅-Signale der Diastereomere (1A) und (1B) erscheinen in [D₆]Aceton bei δ = 4.73 und 5.39, die der Analoga (2A) und (2B) mit R = Isopropyl anstelle von Benzyl bei δ = 5.11 bzw. 5.77. Diese Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind die Konsequenz einer Hochfeldverschiebung der C₅H₅-Signale in allen Verbindungen, in denen eine MC₅H₅/Phenyl-Wechselwirkung auftritt. Diese Verschiebung kommt dadurch zustande, daß die C₅H₅-Protonen in den inneren Anisotropiebereich der Phenylgruppe fallen. Die Hochfeldverschiebung durch den β-Phenyleffekt, die bei (1A) zweimal, bei (1B) und (2A) einmal und bei (2B) gar nicht auftritt, charakterisiert die ¹H-NMR-Spektren von 46 C₅H₅(CO)₂Mo-amidinato- und -thioamidato-Komplexen^[5,6]. Sie beweist, daß die durch Röntgen-Strukturanalysen ermittelten Konformationen nicht nur auf Kristalleffekten beruhen, sondern auch in Lösung die Vorzugskonformationen sind.

Im Gleichgewicht A ⇌ B sind die Isomere A stets in höheren Konzentrationen vorhanden als die Isomere B. Dies ist in erster Linie auf die Anziehung C₆H₅/MC₅H₅ zurückzuführen, die für die (R)-Konfiguration des Mo-Atoms in (1A) möglich ist, nicht jedoch für die (S)-Konfiguration in (1B). Dieser β-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/MC₅H₅ bei größer werdendem Alkylrest in R* erforderlich, entsprechend einer Destabilisierung von B. Bestehten 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 C₅H₅-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 Chelatrings einen großen Substituenten enthalten. Wie die Gleichgewichtsverhältnisse A:B = 74:26, 78:22 und 87:13 für die Thioamidato-Komplexe C₅H₅(CO)₂Mo-SC(R')N(R*) zeigen, werden die Effekte in der Richtung R' = CH₃, C₆H₅, 1-C₁₀H₇ größer^[5,6]. 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 C₅H₅(CO)₂Mo-thioformamidato- und -pyridinium-Komplexen^[1,5]. 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*/MC₅H₅ dürfte sterische Gründe haben. Die Anziehung C₆H₅ von R*/MC₅H₅, die auch im stark negativen λ-Parameter für Phenyl im Ruch/Ugi-Modell zum Ausdruck kommt^[6], wird in der vorliegenden Röntgen-Strukturanalyse insbesondere durch die Orientierung der Benzylgruppe bestätigt.

Die katalytische Aktivität von Amidinato-Komplexen ist belegt^[7]. 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. Vinyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauf, 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 β-SeBr^[**]

Von Detlef Katryniok und Rüdiger Kniep^[*]

Beiträge zur Strukturchemie von Verbindungen des Typs A₂B₂ (A = S, Se; B = F, Cl, Br) stützten sich bisher vor allem auf spektroskopische Methoden^[1]. 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 β-SeBr als auch der Molekülverband im kristallinen Zustand diskutiert. Strukturbeziehungen zu einem Tellursubiodid^[2] zeichnen sich deutlich ab.

Nach DTA- und Röntgenpulveruntersuchungen enthält das System Se-Br die thermodynamisch stabilen Phasen α-SeBr und β-SeBr₄^[3]; beide Verbindungen sind dimorph mit jeweils einer weiteren in bezug auf das Phasendiagramm metastabilen β-Phase. Ein Einkristall von β-SeBr wurde in einer Glaskapillare (Durchmesser 0.2 mm) mit einer Anordnung nach Simon et al.^[4] im Temperaturgradienten 25 °C → -13 °C auf einem Diffraktometer aus der Schmelze (SeBr) gezüchtet und seine Struktur bei -80 °C analysiert^[5].

Die Kristallstruktur von β-SeBr enthält BrSeSeBr-Moleküle, deren Geometrie und Bindungsverhältnisse in Abbildung 1 dargestellt sind. Der Se—Se-Abstand von 2.241 Å im Molekül ist signifikant kleiner als in den Elementstrukturen (Se_{hex}: 2.373, Se_{mkl}: 2.318 Å^[6]) und vergleichbar mit dem entsprechenden IR-spektroskopisch bestimmten Abstand in FSeSeF (2.25 Å^[1]); die Se—Br-Bindungslängen in β-SeBr entsprechen den terminalen Bindungslängen in den cubanartigen Molekülen (SeBr₄)₄ von α-SeBr₄ (Mittelwerte 2.368(1) und 2.36(3) Å^[3]).

[*] 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.