

Konformation und Struktur von Organometallkomplexen im Festkörper: zwei für das Verständnis chemischer Reaktionen wichtige Studien

Von Soroosh Shambayati, William E. Crowe und Stuart L. Schreiber*

Professor Jack Dunitz gewidmet

In dieser Übersicht werden zwei Klassen von Organometallkomplexen unter Benutzung der Cambridge Structural Database (CSD) auf ihre bevorzugten Konformationen hin untersucht. Die Komplexe von Lewis-Säuren mit Carbonylverbindungen zeigen je nach den elektronischen und sterischen Ansprüchen der Carbonylkomponente und der Art der Lewis-Säure eine Vielfalt von Koordinationsgeometrien. Außerdem werden die Festkörper-Konformationen von Acyl-, Nitrosyl-, Acetylen- und Imidoliganden in Komplexen, die π -bindende Liganden enthalten, diskutiert. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse regten die Entwicklung eines Konformationsmodells an, das auf den Konzepten der „ π -Bindungshybridisierung“ und der Grenzorbittheorie beruht. Die Befunde sind für ein Verständnis der Mechanismen und Übergangszustände vieler präparativ wichtiger Reaktionen von Bedeutung. Ein auf genauen Strukturdaten beruhendes tieferes Verständnis der konformativen Eigenschaften von Organometallkomplexen wird wahrscheinlich das Entwerfen und Optimieren von Prozessen fördern, in denen Metalle eine Rolle spielen.

1. Einleitung

Schon früh in der Geschichte der Röntgenstrukturanalyse wurde deutlich, daß die Analyse von Molekülkristallen mehr liefern kann als nur ein einfaches Bild der kovalenten Verknüpfung innerhalb der Moleküleinheiten^[1]. Die Entdeckung des Potentials der Röntgenstrukturanalyse zur Beantwortung zweier zentraler Fragen der Chemie – der nach der Reaktivität und der nach der dreidimensionalen Konformation von Molekülen – führte schnell zur Schaffung der mächtigen Disziplin Strukturchemie^[2]. Die Vorstellungen von Bindung und Reaktivität in der Organischen Chemie haben enorm von diesem Struktur-Ansatz profitiert. Auch wenn viele wichtige Fragen unbeantwortet bleiben, kann eine Reihe physikochemischer Eigenschaften von Molekülen im Grundzustand recht verlässlich von der organisch-chemischen Strukturtheorie vorausgesagt werden. Zunächst schien es wenig plausibel, daß statische kristalline Spezies irgendwelche Informationen über die Dynamik von Übergangszuständen liefern könnten. Jedoch zeigten die Pionierarbeiten von Dunitz, Bürgi et al. in der ersten Hälfte der siebziger Jahre, daß in bestimmten Fällen tatsächlich derartige Parameter aus der Untersuchung der Kristallstrukturen einer Verbindungsfamilie gewonnen werden können^[3]. Seitdem ist diese Vorgehensweise auch als „Struktur-Reaktivitäts-Korrelation“ bekannt^[4].

Heute ist, im wesentlichen dank der Anstrengungen des Cambridge Crystallographic Data Centre^[5], aber auch dank der Verfügbarkeit leistungsfähiger, effizienter Computer, das gründliche Suchen unter mehr als 70 000 Kristallstrukturanalysen organischer, anorganischer und metallorganischer Verbindungen mit vertretbarem Aufwand und akzeptabler

Geschwindigkeit möglich. Von der Fülle und der Genauigkeit der Kristallstrukturanalysen verführt, verwendet eine stetig zunehmende Zahl von organischen Chemikern dieses leistungsfähige Hilfsmittel, um mechanistische und konformativ Hypothesen auf der Basis von Strukturdaten aufzustellen^[6]. Dieser Ansatz war besonders bei der Untersuchung schwacher Wechselwirkungen, beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen^[7] und Donor-Acceptor-Wechselwirkungen von Lewis-Säure/Lewis-Base-Paaren^[8], erfolgreich.

In dieser Übersicht beschreiben wir, wie die Analyse von Kristallstrukturen zur Formulierung von Prinzipien und Hypothesen bezüglich der bevorzugten Konformationen zweier Klassen von Organometallkomplexen führt. Zunächst berichten wir über neuere Erkenntnisse zur Komplexierung von Lewis-Säuren mit Carbonylverbindungen. Anschließend wird der Einfluß von Metall-Ligand- π -Bindungen auf die Konformation anderer an das Metall gebundener Liganden diskutiert. In beiden Fällen wurde die Suche in der Cambridge Structural Database (CSD) ursprünglich durch die einfache Frage nach der Konformation eines Komplexes oder durch eine intuitive Ahnung über die Ursache einer ungewöhnlichen Beobachtung eingeleitet. Leider sind die Antworten auf die ursprünglichen Fragen selbst nach sorgfältigem Studium zahlloser Kristallstrukturen nicht völlig klar. Jedoch lernten wir bei dieser Suche viel Wichtiges und entdeckten einige der fehlenden Glieder im Kontext des allgemeineren Problems der Reaktivität und Konformation von Molekülen. Es ist zu hoffen, daß diese Beobachtungen nicht nur zu einem besseren Verständnis der konformativen Eigenschaften von Organometallkomplexen führen werden, sondern auch richtungsweisend für künftige Anstrengungen in verwandten Forschungsgebieten werden.

* Prof. S. L. Schreiber, S. Shambayati
Department of Chemistry
Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

Dr. W. E. Crowe
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

2. Komplexierung von Lewis-Säuren durch Carbonylverbindungen

Eine Lewis-basische Carbonylgruppe kann durch Koordination an eine Lewis-Säure, deren acides Zentrum ein Metall

ist, aktiviert werden, was tiefgreifende Veränderungen von Reaktivität und Stereochemie der Carbonylverbindung zur Folge hat. Beispielsweise sind bei der asymmetrischen Synthese viele der Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen erheblich stereoselektiver als ihre nicht-katalysierten Varianten, und erst kürzlich wurden chirale Lewis-Säuren als bemerkenswert effiziente Katalysatoren für nucleophile Additionen an Carbonylverbindungen verwendet^[9]. Auch wenn die Ursachen für viele der Effekte von Lewis-Säuren noch kaum verstanden sind, ist doch klar, daß die Konformation des Komplexes aus Lewis-Säure und Carbonylkomponente letztlich für den stereochemischen Verlauf der Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen entscheidend ist. In den Abschnitten 2.1–2.3 werden wir einige der kristallographischen Untersuchungen an Komplexen von Lewis-Säuren mit organischen Carbonylverbindungen diskutieren. Dabei wird die Relevanz der kristallographischen Daten im Hinblick auf das Bevorzugen bestimmter Konformationen durch solche Komplexe im Mittelpunkt stehen.

2.1. Konformative Aspekte

Die Faktoren, die die Reaktivität und Konformation von Komplexen mit Carbonylverbindungen beeinflussen, lassen sich drei Kategorien zuordnen:

1. Faktoren, die die Koordinationsweise beeinflussen, da sowohl $\eta^1(\sigma)$ - als auch $\eta^2(\pi)$ -Bindungen zwischen Lewis-Säuren und Carbonylgruppen bekannt sind (Abb. 1); wie noch deutlich werden wird, scheinen kristallographische Untersuchungen recht einfache und nützliche Regeln für die Vorhersage der jeweiligen Koordinationsweise zu liefern.

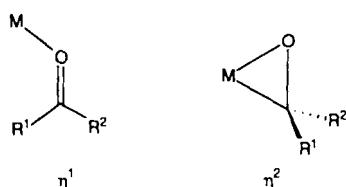


Abb. 1. σ - (links) und π -Bindungsweise (rechts) von Carbonylverbindungen an Lewis-Säuren.

2. Faktoren, die die relative Lage von Lewis-Säure und Carbonylverbindung beeinflussen; insbesondere ist es für die Vorhersage der Strukturen solcher Komplexe wichtig, die Bereiche und Grenzwerte von Parametern wie dem

Metall-Sauerstoff-Abstand r und den Winkeln Θ und Φ (Abb. 2) zu kennen.

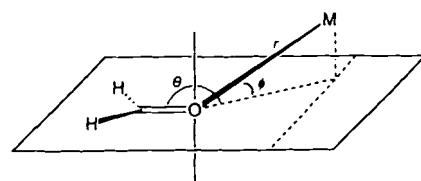


Abb. 2. Definition der Strukturparameter r , Θ und Φ .

3. Faktoren, die bei der Koordination die inhärente Vorzugskonformation der Carbonylverbindung verändern, z. B. das *s-cis/s-trans*-Gleichgewicht α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen oder das Energieprofil für die Rotation um die CO-C_α-Bindung nichtkonjugierter Carbonylverbindungen (Abb. 3).

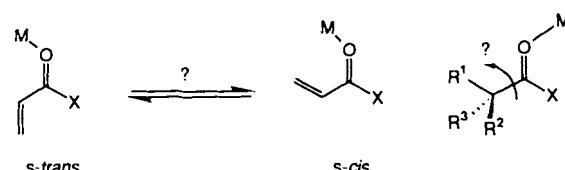


Abb. 3. Wie wird die Rotation um die CO-C_α-Bindung von Carbonylverbindungen durch Koordination an eine Lewis-Säure beeinflußt?

2.2. Strukturen von Komplexen mit Carbonylverbindungen

2.2.1. Alkalimetall-Kationen als Lewis-Säuren

Die ersten Untersuchungen dazu stammen von Dunitz, Seebach et al. In ihrer Arbeit über die Struktur des LiBr-Aceton-Komplexes diskutieren sie die Vorzugskonformationen solcher Komplexe aus Alkalimetall- und Carbonylverbindung^[10]. Der LiBr-Aceton-Komplex ist im Festkörper dimer. Jedes Lithium-Ion ist durch zwei Bromid-Ionen und über die freien Elektronenpaare der Carbonyl-O-Atome durch zwei Aceton-Moleküle, die mit dem Lithium-Ion in einer Ebene liegen, tetraedisch koordiniert; die C-O-Li-Einheiten sind gewinkelt (Abb. 4). Die Li-O-Bindungslänge wurde zu 2.0 Å, der Li-O-C-Winkel zu 145° bestimmt. Um eine etwaige Allgemeingültigkeit dieser Beobachtungen für Komplexe aus Alkalimetall- und Carbonylverbindungen



Stuart Lee Schreiber, Jahrgang 1956, wuchs in Virginia auf. Er absolvierte seine „undergraduate“-Studien in den Jahren 1973–1977 an der University of Virginia in Charlottesville. Dort erlebte er auch im Labor von Professor Richard J. Sundberg zum ersten Mal die Faszination der organisch-chemischen Forschung. Die Jahre 1977–1981 verbrachte er am Chemistry Department der Harvard University, wo er bei den Professoren R. B. Woodward und Yoshito Kishi promovierte. 1981 ging er als Assistant Professor an die Yale University, 1984 wurde er zum Associate Professor und 1986 zum Full Professor ernannt. 1988 kehrte er als Professor an das Chemistry Department der Harvard University zurück. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Synthese und Konformationsanalyse komplexer Systeme, darunter auch von Komplexen zwischen biologischen Rezeptoren und Substraten.

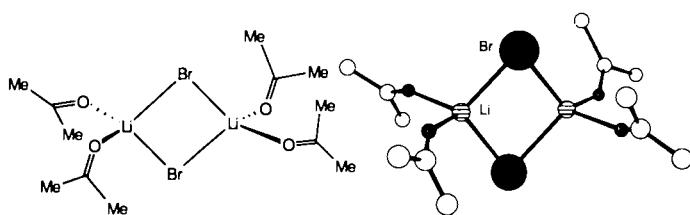


Abb. 4. Struktur des LiBr-Aceton-Komplexes im Kristall [10].

festzustellen, führten die Autoren eine umfangreiche Suche in der Cambridge Structural Database durch. Von den neun Verbindungen, die sie verglichen, enthielten sechs Li^+ , zwei Na^+ und eine K^+ als an die Carbonylgruppe gebundene Lewis-Säure. Der Koordinationswinkel Θ (vgl. Abb. 2) für Li^+ war stets $< 180^\circ$ ($120\text{--}156.3^\circ$), dagegen traten starke Abweichungen von der Planarität ($\Phi \neq 0$) eher zufällig verteilt auf. Darüber hinaus ergab sich kein linearer Zusammenhang zwischen der Li-O -Bindungslänge und dem Li-O-C-X -Diederwinkel.

In den Na^+ -Komplexen dagegen treten lineare (Abb. 5) und gewinkelte Geometrien gleichermaßen auf, auch eine Abweichung des Natrium-Ions aus der Carbonylebene wird gefunden^[11].

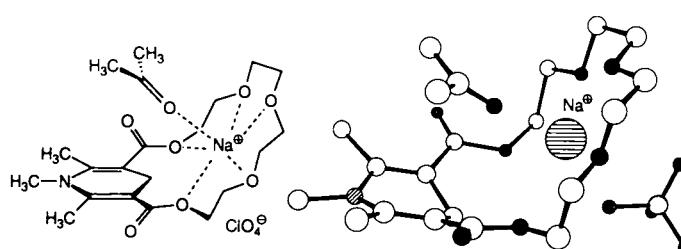


Abb. 5. Lineare Koordination bei einem Na^+ -Aceton-Komplex [11].

Die Autoren folgerten, daß die Hyperfläche der potentiellen Energie für die Koordination von Carbonylgruppen an Alkalimetall-Ionen bezüglich Änderungen des M-O-C -Winkels und des M-O-C-X -Diederwinkels ziemlich flach sein müsse.

Eine neuere Analyse der in der CSD gespeicherten Strukturen von Komplexen aus Alkalimetall- und Carbonylverbindungen bestätigte diese Ergebnisse^[12]. Als mittlere Li-O -Bindungslänge wurden $1.99 \pm 0.07 \text{ \AA}$ und als mittlerer Li-O-C -Bindungswinkel $139 \pm 3^\circ$ bestimmt. In neun der 23 gefundenen Verbindungen betrug der Winkel Φ (Abb. 2) mehr als 10° .

Alkalimetall-Ionen zeigen also in Komplexen mit Carbonylverbindungen keine ausgeprägte Bevorzugung einer Koordinationsgeometrie. So wird häufig eine Orientierung der M-O -Bindung zur π -Ladungswolke der Carbonylgruppe hin beobachtet ($\Phi \neq 0$), ohne daß die Bindungslänge r signifikant zunimmt. Die Koordination scheint aus der Richtung zu erfolgen, die den elektronischen Erfordernissen des Kations am besten entspricht und zugleich die sterischen Wechselwirkungen minimiert. Diese wiederum hängen von der Koordinationszahl des Kations, der relativen Größe und den elektronischen Eigenschaften des Liganden und, im Festkörper, von Kristallpackungseffekten ab.

Zwei bemerkenswerte Beispiele für die Bandbreite der Koordination von Carbonylverbindungen an Li^+ sind die Li^+ -Komplexe der cyclischen Decapeptide Antamanid und Perhydroantamanid, die von Karle beschrieben wurden^[13, 14]. Im Li^+ -Antamanid-Komplex (Abb. 6) liegt das

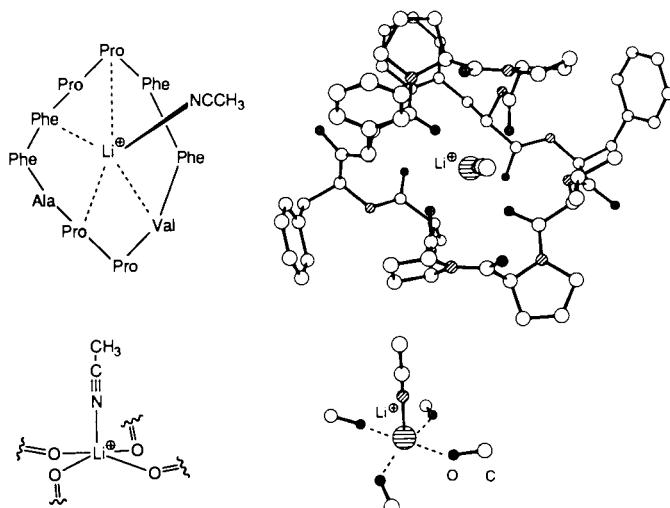


Abb. 6. Struktur des Li^+ -Antamanid-Komplexes im Kristall [13].

Lithium-Ion von vier Carbonylsauerstoffatomen und dem Stickstoffatom eines Acetonitril-Lösungsmittelmoleküls pseudo-quadratisch-pyramidal pentakoordiniert vor. Die Li-O -Bindungslängen und Li-O-C -Bindungswinkel entsprechen den eben diskutierten Werten und Prinzipien.

Es ist interessant anzumerken, daß ab-initio-Rechnungen für die Gasphasenstruktur derartiger Li^+ -Komplexe eine ausgeprägte Bevorzugung der linearen Anordnung ($\Theta = 180^\circ$, $\Phi = 0^\circ$) ergeben, bei der die Metall-Carbonyl-Wechselwirkung hauptsächlich auf elektrostatischer Ion-Dipol-Anziehung beruht^[15, 16]. Diese Diskrepanz zu den experimentellen Befunden könnte ein Artefakt der Annahme von Vakuumbedingungen oder der Beschränkung auf 1:1-Stöchiometrien sein. Gewinkelte Strukturen hätten sich möglicherweise ergeben, wenn Solvensmoleküle oder zusätzliche Carbonylgruppen in den Rechnungen berücksichtigt worden wären.

2.2.2. Hauptgruppenmetalle und frühe Übergangsmetalle als Lewis-Säuren

Neutrale Lewis-Säuren verhalten sich erheblich einheitlicher als die Alkalimetall-Ionen. Die Struktur des BF_3 -Benzaldehyd-Komplexes mag als repräsentatives Beispiel dienen (Abb. 7)^[17]. In diesem Fall befindet sich die Lewis-Säure 1.59 \AA vom Carbonylsauerstoffatom entfernt in der Richtung, in die das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms weist, und nimmt die anti-Stellung zum größeren Substituenten ein^[18].

Auch wenn keine Kristallstrukturen anderer bimolekulärer Komplexe von Carbonylverbindungen mit Bor-Lewis-Säuren beschrieben wurden, so wurde doch über eine Reihe intramolekularer Chelate im Festkörper berichtet^[19–21]. In all diesen Fällen liegt das Boratom in der Richtung des freien Elektronenpaares des Carbonylsauerstoffatoms, und die B-

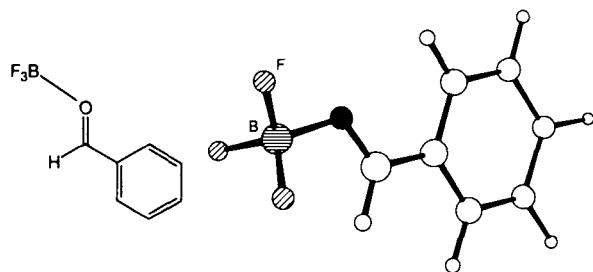


Abb. 7. Struktur des BF_3 -Benzaldehyd-Komplexes im Kristall [17].

O-Bindung ist maximal $11^\circ (\phi)$ gegen die Ebene der Carbonylgruppe geneigt. Die mittlere B-O-Bindungslänge (r) beträgt $1.581 \pm 0.019 \text{ \AA}$, und der B-O-C-Bindungswinkel (θ) liegt zwischen 112 und 119° .

Eine Suche nach der $\text{Al}-\text{O}=\text{C}$ -Substruktur in den CSD-Files ergab dreißig solcher Wechselwirkungen in 23 Festkörperstrukturen^[13]. Die Mittelwerte für die Al-O-Abstände (r) und die Al-O-C-Winkel (ϕ) sind $1.88 \pm 0.09 \text{ \AA}$ bzw. $136 \pm 4^\circ$; der Winkel θ beträgt maximal 8° .

Der AlCl_3 -Tetramethylharnstoff (TMH)-Komplex liegt im Festkörper als 1:1-Addukt vor (Abb. 8), in dem die Al-O-Bindung 1.78 \AA lang ist und der Winkel ϕ 132.5° beträgt^[22]. Die C-O-Bindung (1.239 \AA) ist ungefähr 0.06 \AA länger als in freiem TMH und 0.03 \AA länger als im entsprechenden Me_2SnCl_2 -TMH-Komplex. Die Lewis-Säure befindet sich leicht außerhalb der Ebene der Carbonylgruppe, obwohl die Dimethylaminogruppe in *syn*-Stellung zum Aluminium völlig aus der Konjugation verdrillt ist, um die sterischen Wechselwirkungen zu minimieren.

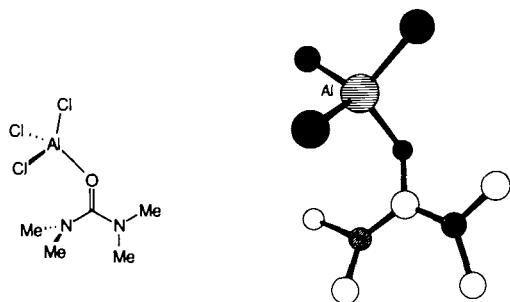


Abb. 8. Struktur des AlCl_3 -TMH-Komplexes im Kristall [22].

Auf der Grundlage der aus den CSD-Recherchen erhaltenen Durchschnittswerte (siehe oben) scheint man mit einem Recht annehmen zu können, daß die Struktur in Abbildung 8 weitgehend der idealen oder energieärmsten Koordinationsweise von Carbonylverbindungen an Aluminium-Lewis-Säuren entspricht. Es wäre interessant festzustellen, was Verzerrungen dieser günstigsten Anordnung bewirken könnte. Eine Möglichkeit, dieser Frage nachzugehen, ist das Einführen sterisch sehr anspruchsvoller Substituenten. Die Struktur des (2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyl)phenoxydiethylaluminium-*p*-Toluylsäuremethylester-Komplexes wurde vor kurzem von Ittel et al. mitgeteilt (Abb. 9)^[23]. Ein pseudo-tetraedrisch koordiniertes Aluminiumatom befindet sich 1.89 \AA vom Carbonylsauerstoffatom entfernt. Der Al-O-C-Winkel von 145.6° liegt eher am oberen Ende des Wertebereichs für diesen Winkel, interessanter aber noch ist, daß

der Al-O-C-C-Torsionswinkel (49.9°) auf eine erhebliche Orientierung der Lewis-Säure zur Ebene der π -Elektronen hinweist. Offensichtlich ist diese Verzerrung aus der „idealen“ Struktur ein Resultat des ungewöhnlich sperrigen Di-*tert*-butylphenoxy-Liganden an der Lewis-Säure in Verbindung mit der Tatsache, daß in Z-konfigurierten aromatischen Estern die beiden freien sp^2 -Sauerstoffelektronenpaare nur mäßig für Bindungen zur Verfügung stehen. Bemerkenswert ist ferner, daß andere denkbare Mechanismen zum Ausgleich der sterischen Spannung nicht wirksam wurden. So hätten die Verdrillung des Phenylsubstituenten oder die Veränderung der idealen Z-Konformation des Esters eine stärker planare Anordnung der Al-O-C-C-Einheit ermöglichen können, beides ist aber kaum der Fall ($\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}) = 12.1$, $\tau(\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 4.1^\circ$). Auch eine lineare Al-O-C-Anordnung würde sterische Wechselwirkungen mit den Substituenten der Carbonylgruppe vermindern, aber diese Koordinationsweise scheint ebenfalls ausgeschlossen. Diese Resultate legen nahe, daß die Energiebarriere für ein Herausnehmen der Lewis-Säure aus der Ebene der Carbonyleinheit weniger steil und wahrscheinlich niedriger ist als die Barrieren für die Z/E-Isomerisierung des Esters, die Rotation um die CO-Tolyl-Bindung oder die Verzerrung zu einer linearen Struktur in der Ebene. Das letzte Resultat steht in scharfem Gegensatz zu theoretischen Vorhersagen^[24].

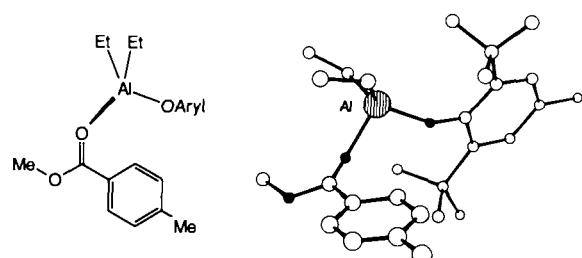


Abb. 9. Struktur des $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OAryl})$ -*p*-Toluylsäuremethylester-Komplexes im Kristall [23]. Aryl = 2,6-/Bu₂-4-Me-C₆H₃.

Die Struktur des Ittel-Komplexes (Abb. 9) stützt darüber hinaus ein von H. Yamamoto et al. vorgeschlagenes Modell für die Komplexierung sperriger Aluminium-Lewis-Säuren durch Carbonylverbindungen^[25]. Diese Autoren haben den vorwiegend axialen Angriff von Nucleophilen auf Cyclohexanone wie **1** (Bildung von **3**) in Anwesenheit der Lewis-Säure MAD auf die „out-of-plane“-Komplexbildung in **2** zurückgeführt, wie sie in Abbildung 10 dargestellt ist.

Wenn eine Lewis-Säure über zwei freie Koordinationsstellen verfügt, kommt ein weiterer struktureller Aspekt hinzu. Titan(IV)-Lewis-Säuren zum Beispiel zeigen eine starke Präferenz für eine oktaedrische Koordination. Daher beträgt das Verhältnis Säure:Carbonylverbindung in Komplexen mit Titan oft 1:2, oder es werden, falls nur ein Äquivalent der Carbonylverbindung vorhanden ist, dimere Strukturen mit verbrückenden Liganden beobachtet. Das kristalline 1:1-Addukt von TiCl_4 und Ethylacetat beispielsweise enthält dimere Einheiten aus zwei oktaedrisch koordinierten Titanatomen mit verbrückenden Chloratomen (Abb. 11)^[26]. Die 2.03 \AA lange Ti-O-Bindung ist beinahe coplanar mit der Carbonylgruppe ($\tau(\text{Ti}-\text{O}=\text{C}-\text{C}) = 2.86^\circ$), der Ti-O-C-Winkel wird mit 152° angegeben.

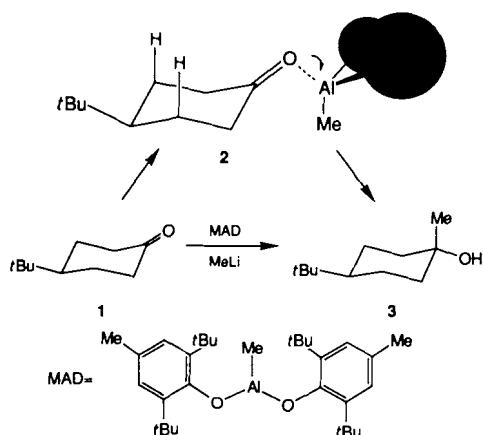


Abb. 10. Die „out-of-plane“-Komplexbildung von MAD zu 2 führt zum axialen Angriff von Nukleophilen auf Cyclohexanone wie 1 [25].

Diese Werte stimmen sehr gut mit den aus CSD-Recherchen erhaltenen Werten für die Ti-O-Bindungslängen und Ti-O-C-Bindungswinkel überein (Mittelwert $\text{Ti}-\text{O} = 2.14 \pm 0.07 \text{ \AA}$), auch wenn der Ti-O-C-Winkel am oberen Ende des

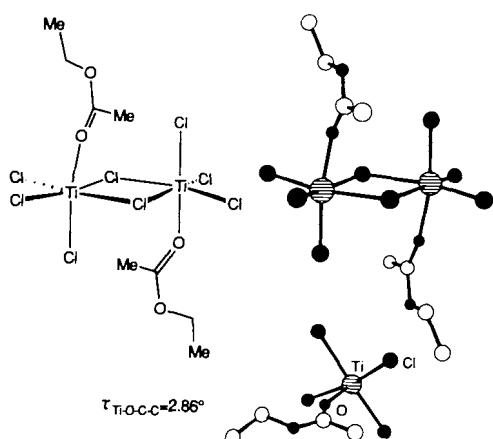


Abb. 11. Struktur des TiCl_4 -Ethylacetat-Komplexes im Kristall [26]. Unten rechts: Seitenansicht der „in-plane“-Titankoordination.

beobachteten Bereichs (Mittelwert $\text{Ti}-\text{O}-\text{C} = 125 \pm 12^\circ$) liegt^[12]. Zugleich bleibt die Z-Konformation des Esters ($\tau(\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 2.6^\circ$) erhalten, wenn die Lewis-Säure in *syn*-Stellung zum Methylsubstituenten koordiniert.

Wie bei den Komplexen mit Aluminium ergeben sich Abweichungen von der „idealen“ Konformation, wenn die Verbindung sterisch überfrachtet ist. Dies wird an der Struktur des TiCl_4 -Anissäureethylester-Komplexes deutlich (Abb. 12)^[27]. Auch wenn die Haupteigenschaften dieses Komplexes (dimerer Komplex, oktaedrisch koordiniertes Titan etc.) und des TiCl_4 -Ethylacetat-Komplexes auf den ersten Blick sehr ähnlich sind, so unterscheidet die beiden Strukturen doch deutlich die „out-of-plane“-Bindung des Metalls an die Carbonylgruppe im erstgenannten Komplex. Der $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}-\text{C}$ -Diederwinkel beträgt 45.7° , und der $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ -Winkel ist auf 168.7° aufgeweitet. Der Ester liegt nach wie vor in der Z-Konformation vor ($\tau(\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1.4^\circ$), und die Lewis-Säure ist mehr oder weniger *syn* zum Arylsubstituenten gebunden, der wiederum aus der Konjugationsebene heraus um 13.0° von der Lewis-Säure weggedreht ist.

Diese Strukturmerkmale entsprechen sehr stark denen des Komplexes mit der sperrigen Aluminiumverbindung als Lewis-Säure (Abb. 9), und es ist zu erwarten, daß sie auch bei anderen ähnlichen Systemen anzutreffen sind. Interessanterweise wird die „ideale“ Struktur im Titankomplex stärker verzerrt, was darauf hindeutet, daß TiCl_4 in der dimeren Form größer ist als das Aryloxyaluminium-Reagens oder daß π -Verzerrungen bei Titan leichter möglich sind als bei Aluminium.

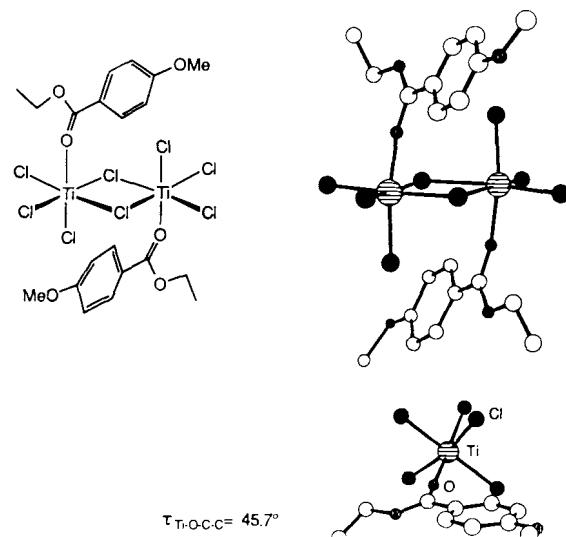


Abb. 12. Struktur des TiCl_4 -Anissäureethylester-Komplexes im Kristall [27]. Unten rechts: Seitenansicht der „out-of-plane“-Titankoordination.

Extreme „out-of-plane“-Bindung tritt beim kristallinen Komplex aus TiCl_4 und Acryloylethyllactat auf (Abb. 13)^[28], in dem Titan in einem siebengliedrigen Ring von zwei Estercarbonylgruppen chelatisiert wird. Beide Car-

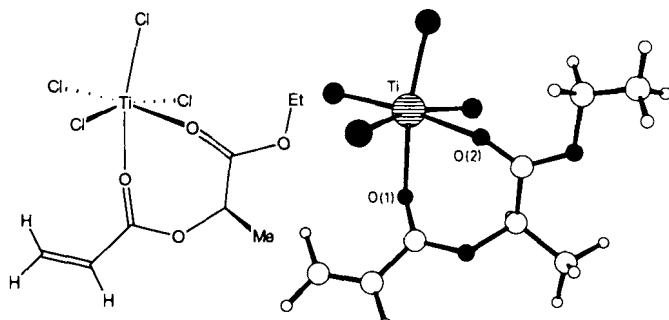


Abb. 13. Struktur des TiCl_4 -Acryloylethyllactat-Komplexes im Kristall [28].

bonylgruppen sind „out of plane“ gebunden, mit $\tau(\text{Ti}-\text{O}(1)=\text{C}-\text{O}) = 63.6^\circ$ und $\tau(\text{Ti}-\text{O}(2)=\text{C}-\text{O}) = -132.2^\circ$. Die beiden Estergruppen bleiben jedoch nahezu planar ($\tau_1 = 8.8$, $\tau_2 = 4.1^\circ$) und in der bevorzugten Z-Konformation. Darüber hinaus steht die Lewis-Säure wegen der Gegenwart des Chelatrings *anti* zur Acrylat-Doppelbindung, und das Enoat nimmt *s-cis*-Geometrie an. Es ist schwierig, eine Begründung für die „out-of-plane“-Bindung in diesem Fall zu finden, da direkte sterische Wechselwirkungen un-

wichtig scheinen. Des weiteren kann die „out-of-plane“-Bindung nicht eine Folge der Chelatisierung sein, da die Strukturen von $TiCl_4$ -Komplexen mit Acetanhydrid (Abb. 14 links)^[29] oder 3,3-Dimethyl-2,4-pentandion^[30] keinen Hinweis auf π -Bindung geben. Selbst im siebengliedrigen Dester-Chelatring aus $TiCl_4$ und Diethylphthalat ist das Titanatom coplanar zu den Carbonylgruppen (Abb. 14 rechts)^[31]. Eine andere erwähnenswerte Eigenschaft der Chelatkomplexe ist, daß sie monomer vorliegen, wahrscheinlich wegen der Fähigkeit der zweizähnigen Liganden, das Bestreben von Titan nach Hexakoordination und oktaedrischer Symmetrie zu befriedigen.

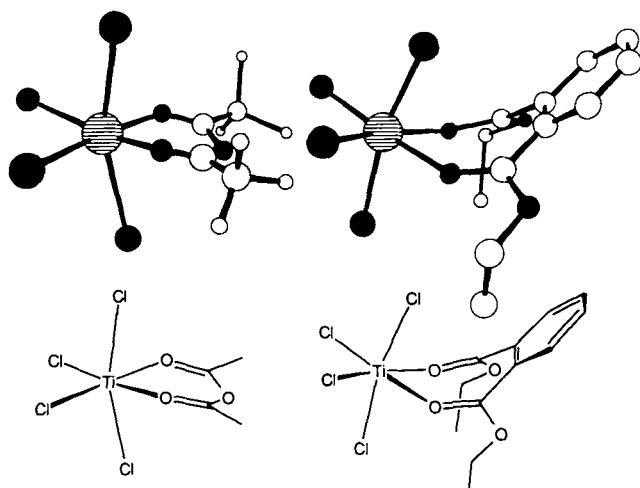


Abb. 14. Strukturen zweier $TiCl_4$ -Chelatkomplexe im Kristall [29, 31].

Die Strukturen von Dimethylformamid(DMF)-koordinierten Titanocenium-Ionen erhärten die Vorstellung einer geringen Winkelabhängigkeit der Koordination von Carbonylverbindungen an Titan-Lewis-Säuren. So ist der Ti-O-C-Winkel im $[Cp_2^*TiCl]^{2+}$ -DMF-Komplex nahezu gestreckt (167.0°), und der Ti-O-C-N-Diederwinkel beträgt -140.2° (Abb. 15)^[32]. Eine ähnliche, halblineare η^1 -Bindung wird

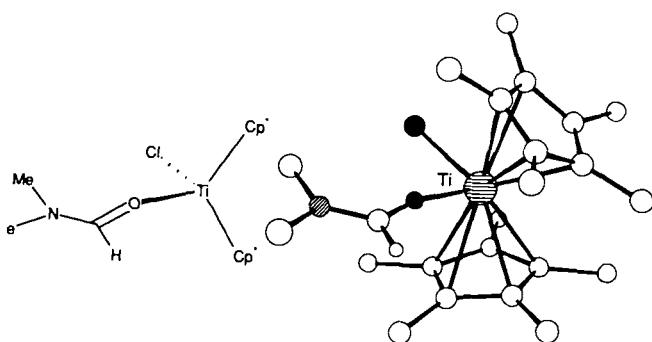


Abb. 15. Struktur des $[Cp_2^*TiCl]^{2+}$ -DMF-Komplexes im Kristall [32].

auch im nicht abgebildeten $[Cp_2^*Ti]^{2+}$ -(DMF)₂-Komplex gefunden^[32], in dem die beiden Ti-O-C-Winkel 148.1 und 158.2° und die entsprechenden Torsionswinkel 163.6 bzw. 174.2° betragen.

Zirconocen-Komplexe mit Keton- oder Aldehydliganden zeigen eine weitere interessante Variante der Koordinations-

chemie. Im Festkörper sind die Zirconocene oft durch η^2 -koordinierende Carbonyleinheiten zu Dimeren verknüpft. Die Struktur des Zirconocen-Benzophenon-Komplexes ist beispielhaft (Abb. 16)^[33]. In ihr deuten die beobachtete Zr-O-C-Geometrie, die Benzophenon-C-O-Bindungslängen (1.425 und 1.419 Å) und die Zr-C-Abstände (2.346 und 2.35 Å) auf eine π -Bindung (Metallaoxiran-Konformation) hin. Die grundlegend verschiedenen Koordinationsweisen der verwandten Zirconocen- und Titanocen-Komplexe sind zweifelsohne eine Folge der elektronischen Anforderungen der Lewis-Säure. η^2 -Bindung scheint also die bevorzugte Koordinationsweise der elektronenreichereren Zirconocen-Komplexe zu sein, während η^1 -Komplexierung bei den höher oxidierten Titanocenium-Ionen beobachtet wird (vgl. auch Abschnitt 2.2.3).

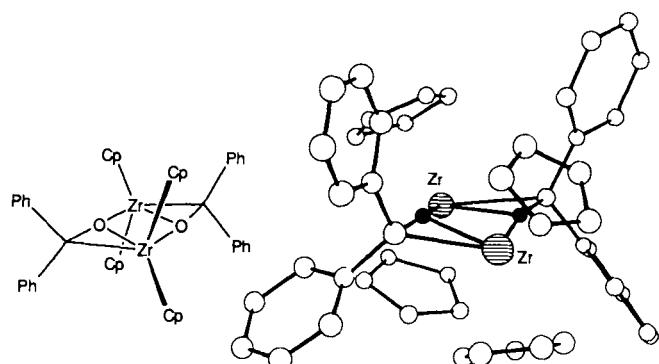


Abb. 16. Struktur des Cp_2Zr -Benzophenon-Dimers im Kristall [33].

NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß mit Zinnverbindungen als Lewis-Säuren, wie bei Titan, in Lösung bevorzugt Addukte mit einem 1:2-Verhältnis von Säure:Carbonylverbindung oder chelatierte Addukte mit 1:1-Stöchiometrie entstehen^[34]. In Einklang damit ergibt die Kristallstrukturanalyse des $SnCl_4$ -4-*tert*-Butylbenzaldehyd-Komplexes eine 1:2-Stöchiometrie mit zwei nicht-äquivalenten, aromatischen Aldehydmolekülen in *cis*-Stellung zueinander am oktaedrisch koordinierten Zinnatom (Abb. 17)^[34]. Ähnlich wie im BF_3 -Benzaldehyd-Komplex (Abb. 7), liegt das Metallatom in den Carbonylebenen beider Aldehyde ($\tau_1 = 2$, $\tau_2 = 4^\circ$) jeweils in der Richtung der sp^2 -hybridisierten, freien Elektronenpaare ($Sn-O(1)-C = 128$, $Sn-O(2)-C = 126.2^\circ$) und in *anti*-Stellung zum aromatischen

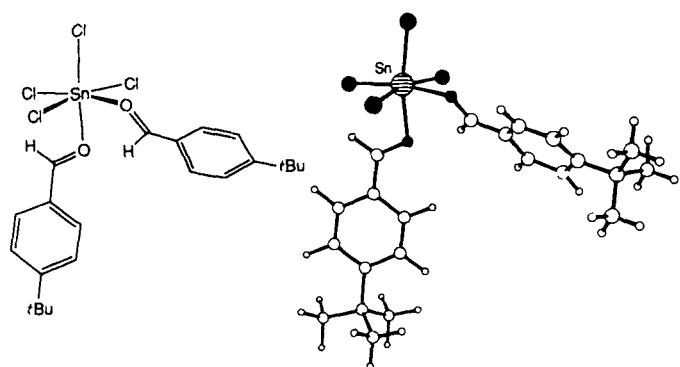


Abb. 17. Struktur des $SnCl_4$ -4-*tert*-Butylbenzaldehyd-Komplexes im Kristall [34].

Ring. Diese Werte und die Sn-O-Bindungslängen (2.23 Å) liegen dicht an den Mittelwerten, die aus den CSD-Daten ermittelt wurden (Sn-O = 2.3 ± 0.1 Å, Sn-O-C = 127 ± 10°)^[12]. Jedoch sind die 1:2-Stöchiometrie und die *cis*-Stellung der Liganden mit Carbonylfunktion nicht universell. Es bedarf nur geringfügiger Änderungen der Lewis-Säure oder ihrer Liganden, um diese Anordnung zu ändern. Eine Röntgenstrukturanalyse des Ph₂SnCl₂-*p*-Dimethylaminobenzaldehyd-Adduks ergibt beispielsweise einen monomeren 1:1-Komplex mit einem trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatom (Abb. 18)^[35]. Obwohl sich weder die Sn-O-Bin-

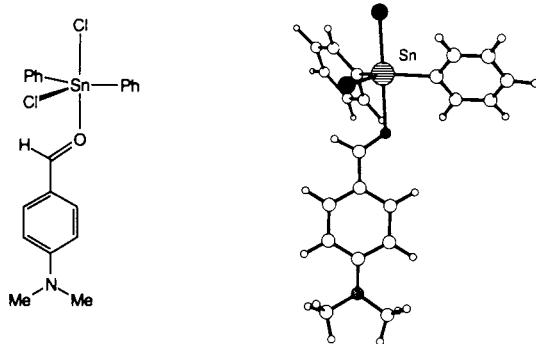


Abb. 18. Struktur des Ph₂SnCl₂-*p*-NMe₂-C₆H₄-CHO-Komplexes im Kristall [35].

dungslänge (2.3 Å), noch die Bindungswinkel (Sn-O-C = 121, τ (Sn-O=C-C) = 4°), noch die *anti*-Koordination gegenüber dem SnCl₄-Komplex von Abbildung 17 wesentlich geändert haben, ist die Umgebung des Zinnatoms deutlich verändert. Es ist wahrscheinlich, daß diese Änderungen auf den Ersatz von Chlor- durch Arylliganden an der Lewis-Säure zurückzuführen sind. Tatsächlich liegen die Komplexe Ph₃SnCl-TMH^[36], Me₂SnCl₂-TMH^[37], Me₃SnCl-Diaceton-triphenylphosphoran^[38] und Me₂SnCl₂-Salicylaldehyd^[39] jeweils als trigonal-bipyramidal 1:1-Addukte vor, während SnX₄ · 2L-Komplexe (X = Cl, Br, I; L = Harnstoff oder Thioharnstoff) oktaedrisch koordinierte Zinnzentren mit *cis*-Stellung der Liganden L enthalten^[40]. Die *cis/trans*-Stereochemie der oktaedrischen Komplexe scheint sowohl von der Größe und Basizität der Base als auch der Beschaffenheit der Lewis-Säure abzuhängen.

Me₂SnCl₂-DMH^[37] und SnCl₄-Ethylcinnamat^[41] sind beides oktaedrische, *trans*-konfigurierte 1:2-Komplexe. Letzterer ist besonders wichtig für die Diskussion der konformativen Eigenschaften α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen in derartigen Komplexen (Abb. 19). Hier nimmt der Ligand eine *Z-s-trans*-Konformation ein, in der das Zinn *syn* zur Doppelbindung koordiniert ist. Eine schwache „out-of-plane“-Bindung, die allerdings nicht so ausgeprägt wie in den Titankomplexen ist, läßt sich am Sn-O-C-C-Diederwinkel von 21° ablesen.

Es wurden auch Kristallstrukturanalysen von chelatisierten Zinn-Lewis-Säuren durchgeführt. Kürzlich berichteten Reetz et al. über die Röntgenstrukturanalysen zweier fünfgliedriger Chelatkomplexe von SnCl₄^[42]: mit 2-Benzylxyloxy-3-pentanon und Methoxyacetophenon als Liganden. Beide Komplexe sind monomere 1:1-Addukte mit verzerrt oktaedrischer Geometrie (Abb. 20). Im ersten Komplex (Abb. 20 links) ist das offensichtlich zur Carbonylebene coplanare

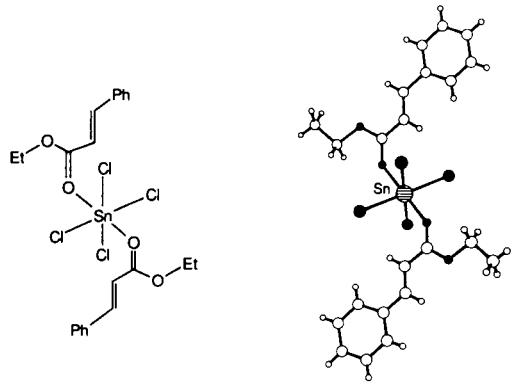


Abb. 19. Struktur des SnCl₄-Ethylcinnamat-Komplexes im Kristall [41].

Zinnatom (10° Faltungswinkel des Stannacyclus) 2.184(3) Å vom Carbynsauerstoffatom entfernt. Wichtiger noch ist, daß das Ethersauerstoffatom planar umgeben vorliegt und anscheinend über ein sp²-ähnliches, freies Elektronenpaar an die Lewis-Säure koordiniert. Dieser Punkt verleiht dem Vorschlag von Keck et al. Glaubwürdigkeit, nach dem bei der Chelatisierung von β -Alkoxyaldehyden A^{1,3}-ähnliche Wechselwirkungen zwischen dem Alkoxsauerstoffatom und dem zweiten Substituenten des β -C-Atoms auftreten^[43]. Methoxyacetophenon chelatisiert SnCl₄ ganz ähnlich (Abb. 20 rechts)^[42]. Jedoch treten in diesen Kristallen zwei

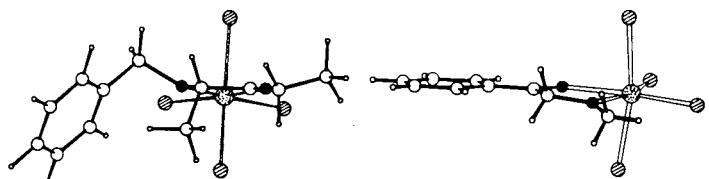


Abb. 20. Strukturen zweier SnCl₄-Chelatkomplexe im Kristall [42]. Links mit 2-Benzylxyloxy-3-pentanon; rechts mit Methoxyacetophenon. ● = Sn, ○ = Cl, • = O.

deutlich unterschiedliche Konformationen am Ethersauerstoffatom auf. In einem Teil der Moleküle ist die Ethergruppe planar mit sp²-ähnlicher Donorbeziehung zur Lewis-Säure, im anderen (nicht abgebildet) wird das Ethersauerstoffatom besser als sp³-hybridisiert und pseudo-tetraedrisch umgeben charakterisiert.

2.2.3. Späte Übergangsmetalle als Lewis-Säuren

Auch wenn sich der vorausgegangene Abschnitt hauptsächlich mit den in der organischen Synthese gebräuchlichsten Lewis-Säuren beschäftigte, existiert eine wesentlich größere Datenmenge bezüglich der Strukturen von Donor-Acceptor-Komplexen der späten Übergangsmetalle mit Carbonylverbindungen. Eine umfassende Behandlung dieses Themas würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen, doch zumindest auf die strukturellen Eigenschaften einiger dieser Komplexe sei kurz eingegangen, da an vielen von ihnen neuartige und ungewöhnliche Wechselwirkungsweisen mit der Carbonylgruppe deutlich werden^[44].

Zunächst gehen wir auf jene höhervalenten Übergangsmetalle ein, die in ihrem Verhalten den bisher diskutierten

Lewis-Säuren zu gleichen scheinen. In dem kationischen Iridiumkomplex $[\text{IrH}_2(\text{Me}_2\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ sind zwei Acetonliganden *cis* an ein oktaedrisch koordiniertes Iridiumatom gebunden (Abb. 21)^[45], das coplanar zu den beiden Carbonylgruppen ist. Die Ir-O-C-Winkel betragen 133.1 und 134.9°. Dieser Komplex ist zum einen von Interesse, weil er ein aktiver Dehydrogenierungskatalysator ist^[46], zum anderen weil sein Aceton-freies Analogon als wirksame Lewis-Säure gegenüber Aceton anzusehen ist, da der Acetonkomplex alle erforderlichen strukturellen Eigenschaften aufzuweisen scheint.

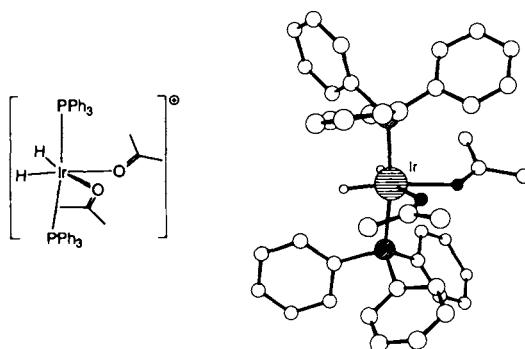


Abb. 21. Struktur von $[\text{IrH}_2(\text{Me}_2\text{CO})_2\text{PPh}_3]\text{BF}_4$ im Kristall [45] (ohne Anion).

Das Kation $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ ($\{\text{Fp}\}^+$) ist eine weitere reaktive Lewis-Säure. Dieser 16-Elektronen-Komplex koordiniert bekanntermaßen recht gut Ether, Nitrile und eine Reihe von Carbonylverbindungen mit einer 1:1-Stöchiometrie. Die resultierenden 18-Elektronen-Komplexe sind oft stabile, kristalline Verbindungen, und einige Kristallstrukturen solcher Verbindungen sind gelöst worden^[12, 47, 48].

Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $[\{\text{Fp}\}(\text{cyclohexenon})]\text{PF}_6^-$ z. B. zeigt Eisen σ -gebunden unter einem Fe-O-C-Winkel von 132.81(4)° in der Carbonylebene ($\tau(\text{Fe}-\text{O}=\text{C}-\text{C}) = 3.7(9)$ °) (Abb. 22)^[12, 47]. Interessan-

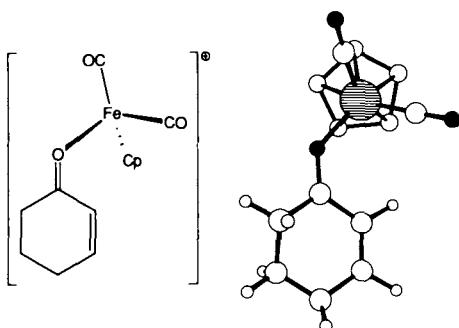


Abb. 22. Struktur von $[\{\text{Fp}\}(\text{cyclohexenon})]\text{PF}_6^-$ im Kristall [12, 47] (ohne Anion).

terweise wird das Eisen *syn* zur C-C-Doppelbindung koordiniert, was mit sterischen und mit elektronischen Gründen erklärt werden könnte: Sterisch sollte die Koordination in Nachbarschaft der kleineren α -Methin- statt der größeren α -Methylengruppe bevorzugt sein. Auch elektronisch sollte die *syn*-Konformation bevorzugt sein, und zwar wenn für die

Enon-Substruktur eine Enoether-Resonanzstruktur angenommen wird (Abb. 23); die bekannte Bevorzugung der *Z*-Konformation durch Enoether ließe sich dann zur Erklärung der hier beobachteten Ergebnisse heranziehen. Diese

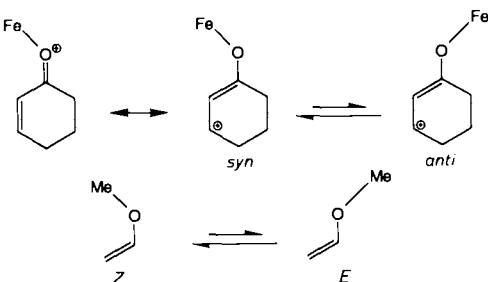


Abb. 23. Gibt es eine Analogie zwischen *syn/anti*-Lewis-Säure-Komplexen mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen und *E/Z*-Enolethern?

elektronischen Faktoren scheinen bei dem Aldehydkomplex $\{\text{Fp}\}\text{PF}_6^-$ -Zimtaldehyd allerdings weniger wichtig als die sterischen Faktoren zu sein. Erste Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse legen hier die Metallkoordination in *cis*-Stellung zum Aldehyd-H-Atom und in *trans*-Stellung zur Enal-Doppelbindung nahe^[12].

Es ist darüber hinaus bemerkenswert, daß die Konformation des Lewis-Säure-gebundenen Cyclohexenons (Abb. 22) genau der Übergangsstruktur 5 entspricht, die *Corey, Hannon* et al. für die asymmetrische 1,4-Addition von Alkylcupraten an Cyclohexenon 4 vorgeschlagen haben (Abb. 24)^[49].

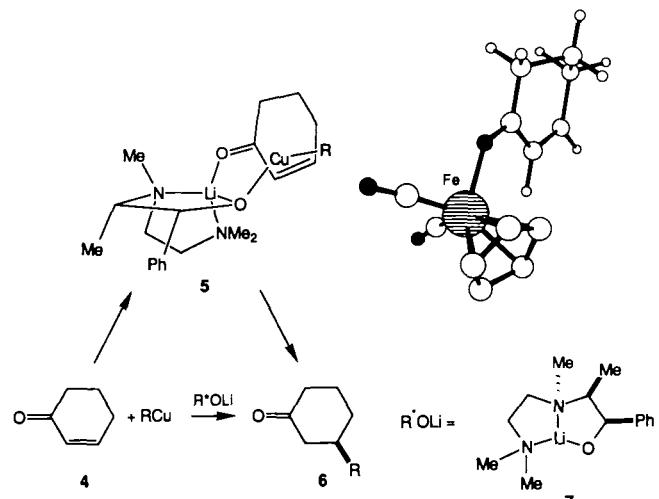


Abb. 24. Das Corey-Hannon-Modell für die asymmetrische Michael-Reaktion von Alkylkupfer-Reagenzien mit Cyclohexenon 4 in Gegenwart chiraler Li-Salze wie 7 zu Cyclohexanonen 6 [49]. Der Fe-Komplex ist identisch mit dem von Abbildung 22.

$[\{\text{Fp}\}(4\text{-methoxy-3-butonen})]\text{BF}_4^-$ weist ebenfalls *syn*-Koordination zur C-C-Doppelbindung, *s-trans*-Geometrie und keine Anzeichen für π -Bindung auf (Abb. 25, $\tau(\text{Fe}-\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}) = 0(1)$ °)^[12]. $[\{\text{Fp}\}(\text{tropon})]\text{BF}_4^-$ ist ein weiterer Komplex, dessen Struktur aufgeklärt wurde^[48]. Er ist wegen der hohen Basizität des Troponliganden besonders stabil und hat sehr ähnliche strukturelle Eigenschaften

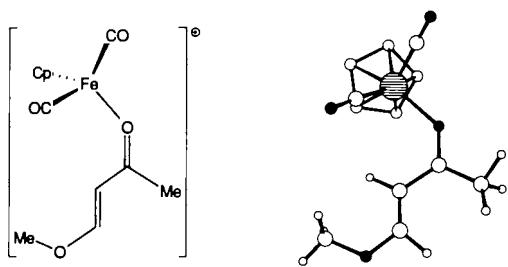


Abb. 25. Struktur von $\{[\text{Fp}](4\text{-methoxy-3-butenoate})\}\text{BF}_4$ im Kristall [12] (ohne Anion).

wie die anderen $\{\text{Fp}\}^{\oplus}$ -Komplexe von Carbonylverbindungen.

Von der Wolfram-Lewis-Säure $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{CO})_3(\text{NO})\text{W}]\text{SbF}_6$ wurde kürzlich berichtet, daß sie Dienpolymerisationen und Diels-Alder-Reaktionen katalysiert^[50]. Im Acrolein-Addukt dieses Komplexes (Abb. 26) ist Wolfram σ -

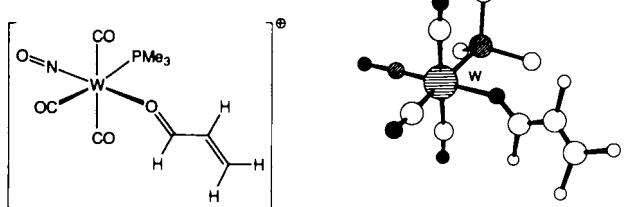


Abb. 26. Struktur des $[(\text{Me}_3\text{P})(\text{CO})_3(\text{NO})\text{W}]\text{FSbF}_6$ -Acrolein-Komplexes im Kristall [50] (ohne Anion).

koordiniert ($\tau(\text{W}-\text{O}=\text{C}-\text{C}) = 180^\circ$) und *syn* zum Aldehyd-H-Atom; der W-O-C-Winkel beträgt 137.1° . In Einklang mit ab-initio-Rechnungen^[51] nimmt Acrolein eine *s-trans*-Konformation an, obwohl im *s-cis*-Konformer keine offensichtlichen sterischen Wechselwirkungen zu erkennen sind. Aus dieser Struktur wird klar ersichtlich, daß sich der Wolframkomplex wie eine klassische Lewis-Säure verhält und seine Struktur anhand der für sie geltenden Prinzipien vorausgesagt werden kann.

Gladysz' Komplexbildung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{Re}]^{\oplus}$ A kann an Carbonylverbindungen sowohl η^2 an das π -System als auch η^1 an ein freies Sauerstoffelektronenpaar binden^[52, 53]. Die Strukturen von A-Phenylacetaldehyd (Abb. 27 rechts) und A-Acetophenon (Abb. 27 links) zeigen deutlich die beiden unterschiedlichen Koordinationsweisen. Die Autoren begründeten die unterschiedliche Bindungsweise mit dem größeren sterischen Anspruch und der geringeren π -Acidität von Ketonen gegenüber Aldehyden. Von $\{\text{Fp}\}^{\oplus}$ -Aldehyd-Komplexen sind keine Kristallstrukturen verfügbar, um herauszufinden, ob $\{\text{Fp}\}^{\oplus}$ ähnliche „amphichele“ Bindungseigenschaften hat, aber $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})_2\text{Fe}^0]$ bindet Zimtaldehyd in einer η^4 -Form^[54, 55].

Weiterhin ist bemerkenswert, daß die beiden Rhodiumkomplexe von Abbildung 27 chiral sind, und es konnte gezeigt werden, daß sie in enantiomerenreiner Form nucleophile Additionen an die koordinierte Carbonylverbindung mit hoher Enantioselektivität eingehen^[52, 53]. Schließlich sollte die Bedeutung der Struktur des Komplexes mit Phenyl-

acetaldehyd nicht übersehen werden. Dies ist die erste Kristallstruktur eines nicht-chelatisierten Komplexes aus einem α -substituierten Aldehyd und einer Lewis-Säure. Trotz der ungewöhnlichen η^2 -Bindung in diesem Komplex könnte er direkte Hinweise auf die bevorzugten Konformationen anderer Komplexe zwischen Lewis-Säuren und α -chiralen Aldehyden geben. Bemerkenswerterweise ist der Phenylring mit einem Diederwinkel $\tau(\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O})$ von 94° nahezu senkrecht zur Carbonylebene, was an die Felkin-Anh-Beschreibung der reaktiven Konformation α -substituierter Carbonylverbindungen erinnert^[56]. Es scheint jedoch auch vernünftig, anzunehmen, daß die Phenylgruppe lediglich den sterisch am wenigsten beanspruchten Raum einnimmt und daß die beobachtete Konformation ein Artefakt der sterischen Erfordernisse dieses speziellen Komplexes und nicht die Konsequenz eines allgemeinen elektronischen Phänomens ist.

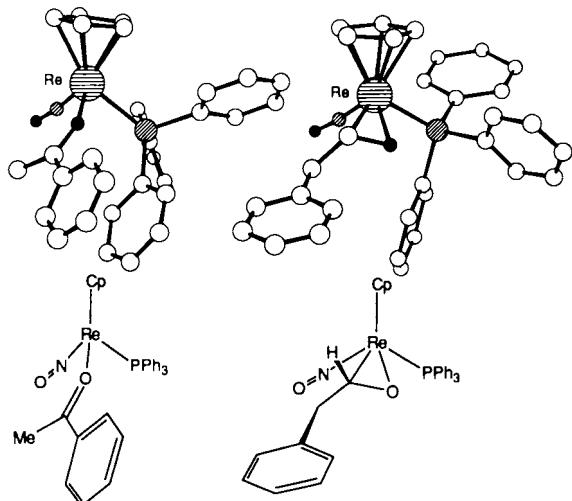


Abb. 27. η^1 - (links) und η^2 -Bindung an Carbonylverbindungen (rechts) für $[\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})(\text{NO})\text{Re}]^{\oplus}$ A [52, 53].

η^2 -Bindung scheint zwischen elektronenreichen Metallen und elektronenarmen Carbonylverbindungen aufzutreten, da hier eine möglichst effektive Rückbindung vom Metall zum π^* -Orbital der CO-Gruppe erwünscht ist und die konkurrierende η^1 -Koordination wegen der geringen Basizität der freien Elektronenpaare der Carbonylgruppe relativ ungünstig ist. Hexafluoraceteton wird z. B. an $[\text{Ir}(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{Cl}]$ η^2 -koordiniert^[57] (vgl. auch^[45]), und elektronenreiche Ni^0 -Komplexe werden sowohl an Aldehyde^[58] als auch an Ketone^[59] π -gebunden. In $[(\text{tmida})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{CO})]$ z. B. ist Formaldehyd in einer Metallaoxiranstruktur gebunden, in der die C-O-Bindung auf 1.311 \AA verlängert ist (Abb. 28)^[60]. Eine an Benzaldehyd gebundene Molybdän-Lewis-Säure zeigt ebenfalls η^2 -Bindung; die C-O-Bindungslänge beträgt 1.333 \AA ^[61]. Auch bei Pentaamminosmium(II) wurde im festen Zustand π -Bindung (an Aceton ($\text{C}-\text{O} = 1.322 \text{ \AA}$)) nachgewiesen^[62].

Die Strukturen dieser Lewis-Säure-Komplexe mit η^2 -gebundenen Carbonylverbindungen, besonders die von Ni^0 , könnten für das Verständnis der Au^1 -katalysierten Aldolreaktion von Isocyanoacetaten mit Aldehyden zu den Heterocyclen 9 wichtig sein, die von Ito, Sawamura und Hayashi

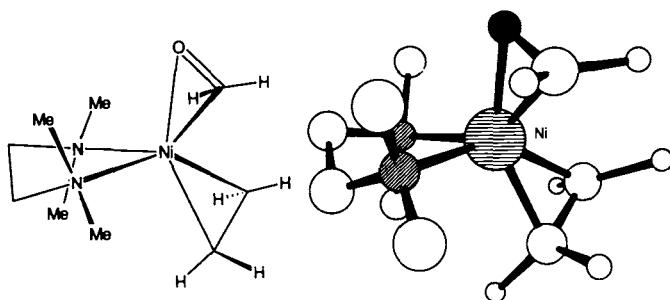


Abb. 28. Struktur des $[(\text{tmada})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ -Formaldehyd-Komplexes im Kristall [60].

entdeckt wurde^[63]. Es ist vernünftig anzunehmen, daß die isoelektronischen Verbindungen – Ni^0 -Aldehyd-Komplexe und das angenommene Au^1 -Aldehyd-Intermediat – ähnliche strukturelle Eigenschaften aufweisen. Daher läßt sich **8** als Modell des Übergangszustandes formulieren (Abb. 29), obwohl die Anwesenheit anderer potentieller Liganden in der Reaktionsmischung (z. B. Isocyanate, tertiäre Amine) auch zu anderen, strukturell unterschiedlichen Au^1 -Komplexen führen könnte.

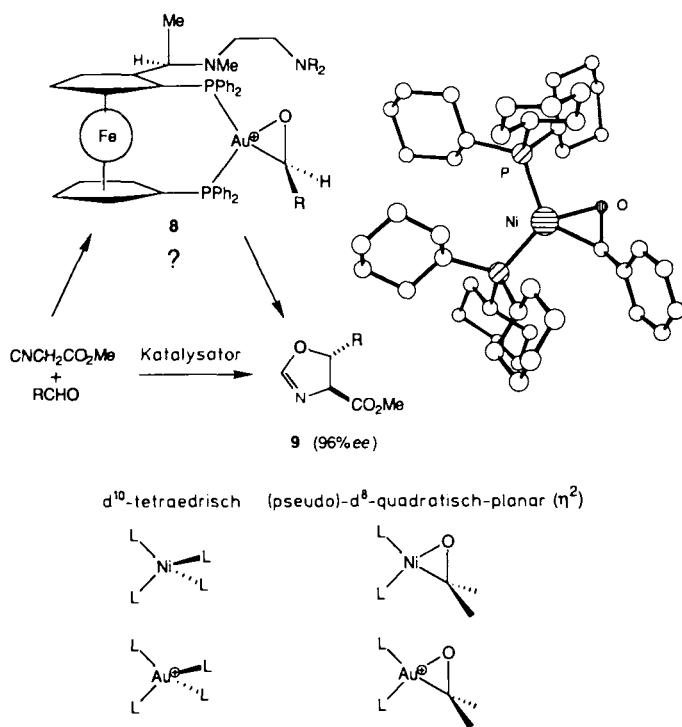


Abb. 29. Ni^0 -Aldehyd-Komplexe wie der rechts gezeigte [58] als Modell für den Übergangszustand **8** der durch Ferrocenylphosphoran-Au¹-Komplexe katalysierten Aldolreaktion von Isocyanoacetaten mit Aldehyden [58, 63].

Schließlich können Carbonylverbindungen auch an zwei Metallzentren gleichzeitig binden. In dem in Abbildung 30 gezeigten Komplex verbrückt ein μ - η^2 -gebundenes Acetaldehyd-Moleköl zum Beispiel zwei Molybdänatome^[64]. Die Carbonylverbindung scheint hier sowohl die π -Elektronen als auch die freien Elektronenpaare zur Bindung an die Metallzentren zu nutzen. Man kann diesen Molybdänkomplex auch als zweizähnige Lewis-Säure, die eine Carbonylgruppe chelatisiert, beschreiben.

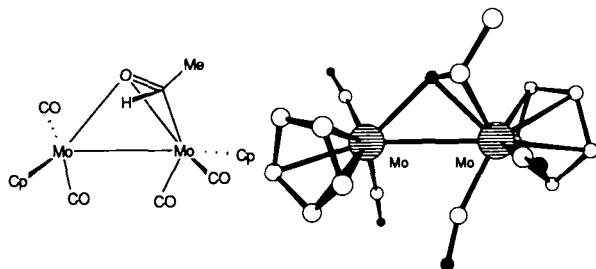


Abb. 30. Struktur von $[(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{CHO})\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2]$ im Kristall [64].

2.3. Zusammenfassung der Strukturaussagen

Es scheint nunmehr angebracht, auf der Basis der Strukturinformationen in den Abschnitten 2.2.1–2.2.3 einige allgemeine Aussagen über die Komplexierung der Carbonylgruppe durch Lewis-Säuren zusammenzufassen.

Es ist recht klar, daß Alkalimetall-Ionen keine ausgeprägte Richtungspräferenz für die Bindung an Carbonylverbindungen zeigen, so daß solche Komplexe stark in der Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie variieren. Bor-, Aluminium-, Titan- und Zinn-Lewis-Säuren übernehmen Elektronendichte von den sp^2 -hybridisierten freien Elektronenpaaren der Carbonylgruppe in einem Winkel von $130\text{--}140^\circ$, weichen aber bei starken sterischen Wechselwirkungen leicht von der optimalen Geometrie ab. Bei Aluminium-, Titan- und Zinnkomplexen weist vieles darauf hin, daß diese Verzerrungen im Gegensatz zu theoretischen Voraussagen stets „out-of-plane“ zur π -Wolke der Carbonylgruppe hin und nicht linear „in-plane“ erfolgen. Dies könnte, allerdings weniger eindeutig, auch einen Mechanismus für die *syn/anti*-Isomerisierung von Lewis-Säuren nahelegen. Elektronenreiche Metalle und elektronenarme Carbonylverbindungen bevorzugen η^2 -Bindung. Viele der späten Übergangsmetalle binden also an Carbonylverbindungen über deren π -Wolke^[65].

Die Stöchiometrie der Komplexierung (Lewis-Säure: Carbonylverbindung) beträgt für Bor- und Aluminium-Lewis-Säuren, die pseudo-tetraedrische Komplexe bilden, gewöhnlich 1:1 und in den oktaedrischen Ti^{IV}-Komplexen 1:2. Sn^{IV}-Lewis-Säuren bilden entweder 1:2- (oktaedrische) oder 1:1- (trigonal-bipyramidal) Komplexe je nach ihren Liganden und der Carbonylverbindung. Für die späten Übergangsmetalle läßt sich die Stöchiometrie oft nach der 18-Elektronenregel vorhersagen.

η^1 -gebundene Lewis-Säuren stehen bevorzugt *syn* zum kleineren Substituenten der Carbonylverbindung, d. h. *syn* zu einem Aldehyd-H, *anti* zur RO-Gruppe einfacher Alkylester. In α,β -ungesättigten Systemen wird durch die Koordination der Lewis-Säure in *syn*-Stellung zur C-C-Doppelbindung die *s-trans*-Konformation bevorzugt, aber zwei Komplexe, die Koordination in *anti*-Stellung zur C-C-Doppelbindung aufweisen, liegen in *s-cis*-Konformation vor^[28, 66]. Schließlich tritt mit Titan und Zinn leicht Chelatisierung auf, die zu kristallinen, stabilen Komplexen führt.

Es sollen aber auch einige der Schwierigkeiten erwähnt werden, die bei der Suche nach Strukturdaten für Komplexe aus Lewis-Säuren und Carbonylverbindungen aufraten. Eine der größten Schwierigkeiten der Röntgenstrukturanalyse besteht darin, für die Strukturaufklärung geeignete Kri-

stalle zu erhalten. Diese Aufgabe ist für die hochreaktiven und oft instabilen Komplexe aus Lewis-Säuren und Carbonylverbindungen besonders schwierig. Die meisten der in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 erwähnten Kristallstrukturanalysen wurden unter Inertbedingungen und bei tiefen Temperaturen für Kristallwachstum und Datenaufnahme durchgeführt. Einige der Komplexe mit späten Übergangsmetallen scheinen in dieser Hinsicht jedoch außergewöhnlich zu sein. Viele der in Abschnitt 2.2.3 besprochenen Systeme zeichnen sich durch ausgeprägte Robustheit, Stabilität und Kristallisierungsneigung aus. Es läßt sich daher vorstellen, daß derartige Übergangsmetallkomplexe als strukturelle Testsysteme für Wechselwirkungen zwischen Lewis-Säuren und Carbonylverbindungen verwendet werden könnten.

3. Der Einfluß von Metall-Ligand- π -Bindungen auf die Konformation von Übergangsmetallkomplexen^[67]

Zahlreiche theoretische^[68] und strukturanalytische Studien^[69] belegen, daß π -Bindung eine wichtige Rolle für die Geometrie von Übergangsmetallkomplexen spielt. Die von π -bindenden Liganden bevorzugte Konformation läßt sich oft einfach durch Betrachtung der relativen Energien der Metall-d-Orbitale, die mit dem π -Orbital des Liganden überlappen können, verstehen. So bevorzugen π -Lewis-Säure-Liganden in trigonal-bipyramidalen d⁸-Komplexen die äquatorialen Positionen und orientieren sich so, daß eine π -Wechselwirkung mit den in der äquatorialen Ebene liegenden d_{x²-y²}- oder d_{xy}-Orbitalen (metallzentrierte HOMOs) möglich ist. Entsprechend weisen oktaedrische und pseudo- oktaedrische d⁶-Komplexe mit einem einzelnen π -bindenden Carbonyl- oder Nitrosylliganden ein wohldefiniertes metallzentriertes HOMO auf, das in der Ebene senkrecht zur Achse Metall-Carbonyl- oder -Nitrosylligand liegt (Abb. 31 links).

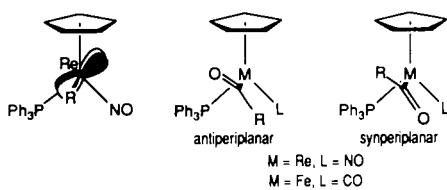


Abb. 31. Alternative Konformationen des Acylliganden in d⁶-Komplexen mit einem Carbonyl- oder Nitrosylliganden, die primäre stereoelektronische Wechselwirkungen maximieren. Links: Orientierung des metallzentrierten HOMO.

Gladysz et al. zeigten, daß stereoelektronische Wechselwirkungen unter Beteiligung des metallzentrierten HOMO (Abb. 31 Mitte und rechts) die Struktur und Reaktivität von [CpRe(NO)(PPh₃)R]-Komplexen erheblich beeinflussen^[70].

Überlegungen zu elektronischen Wechselwirkungen zwischen π -Orbitalen der Liganden und metallzentrierten HOMOs oder LUMOs, die wir primäre stereoelektronische Wechselwirkungen nennen wollen, führen also oft zu verlässlichen Vorhersagen der Ligandenkonformation^[71].

Gewöhnlich spielt die Bewertung primärer stereoelektronischer Wechselwirkungen eine Schlüsselrolle in der Konformationsanalyse von Übergangsmetallkomplexen. Nichts-

destotrotz wird die Ligandenausrichtung selten nur von den primären stereoelektronischen Wechselwirkungen bestimmt, da es oft zwei Ligandenausrichtungen gibt, die eine π -Bindung oder primäre stereoelektronische Wechselwirkungen maximieren (siehe Abb. 31). Betrachten wir die von Gladysz et al.^[72], Davies et al.^[73] und Liebeskind et al.^[74] untersuchten chiralen Metall-Acyl-Komplexe, so zeigt sich, daß die beobachtete Ausrichtung der Acyl-Carbonylgruppe antiperiplanar zum π -bindenden CO- oder NO-Liganden die π -Rückbindung vom metallzentrierten HOMO zum Acylliganden maximiert. Ausrichtung dieser Acyl-Carbonylgruppe *syn* zum CO- oder NO-Liganden jedoch maximiert ebenfalls die π -Rückbindung. Damit stellt sich die Frage, welche Kräfte bewirken, daß die antiperiplanare Orientierung der Acyl-Carbonylgruppe bevorzugt wird.

Der Einfluß sterischer Wechselwirkungen auf die *syn/anti*-Isomerie von Acylliganden in den Komplexen [CpFe(CO)(PPh₃)(RC=O)] und [CpRe(NO)(PPh₃)(RC=O)] (siehe Abb. 31) wurde sehr überzeugend von Davies et al. dargelegt^[75]. Auch wenn sterische Wechselwirkungen in diesen Systemen sicherlich sehr wichtig sind, so deuten doch einige Trends darauf hin, daß die *syn/anti*-Isomerie dieser Komplexe nur mit sterischen Wechselwirkungen nicht ausreichend erklärt wird. So zeigen Formylkomplexe (R = H) bemerkenswerterweise dieselbe Bevorzugung der antiperiplanaren Konformation wie Acylkomplexe mit sperrigen Alkylsubstituenten (z. B. R = *sec*-Butyl) (siehe Abschnitt 3.1.2).

Da in einer Reihe von Metall-Acyl-Komplexen mit *cis*- π -bindenden Liganden das Acylsauerstoffatom bevorzugt antiperiplanar zum π -bindenden Liganden ausgerichtet ist und die Auswertung sterischer Wechselwirkungen diese Ausrichtung nicht in allen Fällen adäquat erklärt, suchten wir nach einer anderen Erklärung dieses Phänomens. Im Abschnitt 3.1 erläutern wir, wie die Auswertung kristallographischer Daten zu dem Vorschlag führte, daß die *syn/anti*-Isomerie in Übergangsmetall-Acyl-Komplexen mit *cis*-ständigen π -bindenden Liganden durch *sekundäre* stereoelektronische Wechselwirkungen beeinflußt wird. Sekundäre stereoelektronische Wechselwirkungen resultieren aus der Mischung von metallzentrierten d- und p-Orbitalen, die während der π -Bindung stattfindet. Diese d-p-Mischung führt zur Hybridisierung π -bindender Molekülorbitale in Richtung des π -bindenden Liganden. Wechselwirkung des C-O- σ^* -Orbitals des Acylliganden mit den π -bindenden Orbitalen des *cis*-CO- oder *cis*-NO-Liganden führt zu einer stereoelektronischen Bevorzugung der antiperiplanaren Orientierung des Acylliganden.

Sekundäre stereoelektronische Wechselwirkungen könnten auch die Ausrichtung *cis*-ständiger π -bindender Liganden in anderen als den eben erwähnten Acylkomplexen beeinflussen. Wenn in einem Komplex Orbitalwechselwirkungen ähnlich denen in Acylkomplexen vorhanden sind, nehmen wir an, daß Ligandenorientierungen, die ein Ligand-



Abb. 32. Aufgrund von sekundären stereoelektronischen Wechselwirkungen bevorzugte Ligandenkonformationen in Komplexen mit einem *cis*-ständigen π -bindenden Liganden. Links: Das Acceptororbital σ^* steht *syn* zu L_x; rechts: das Donororbital des freien Elektronenpaares steht *anti* zu L_x. Konkrete Beispiele werden in den Abschnitten 3.2.1–3.2.3 besprochen.

Acceptororbital (z. B. σ^*) *syn* oder ein Ligand-Donororbital (z. B. das freie Elektronenpaar eines Heteroatoms) *anti* zum π -bindenden Liganden plazieren, stereoelektronisch bevorzugt sind (Abb. 32). Die theoretische Fundierung des in Abbildung 32 dargestellten konformativen Modells wurde bereits erläutert^[67]. Hier gehen wir auf Strukturdaten ein, die für dieses Modell sprechen.

3.1. *syn/anti*-Isomerie in Metall-Acyl-Komplexen

3.1.1. Sterische Wechselwirkungen in Metall-Acyl-Komplexen: das Seeman-Davies-Modell

Es ist bekannt, daß bestimmte Reaktionen von organischen Liganden an stereogenen Übergangsmetallzentren in Komplexen des Typs $CpML_3$ mit einem bemerkenswerten Maß an asymmetrischer Induktion verlaufen. Diese Beobachtung veranlaßte Seeman und Davies, konformative Modelle für Alkyl- und Acylkomplexe mit $[CpFe(CO)(PPh_3)]$ als Organometall-Komponente zu veröffentlichen^[76]. Ihre konformativen Modelle basieren auf den Resultaten von Extended-Hückel- und ab-initio-Rechnungen an Systemen, in denen PPh_3 gegen einfachere Liganden ausgetauscht war. Ihre wesentlichen Folgerungen sind, daß das Eisen hauptsächlich als Ankergruppe für die Liganden dient und daß die Konformation der Alkyl- oder Acylliganden von den sterischen Wechselwirkungen mit dem PPh_3 -Liganden bestimmt wird.

3.1.2. Konformationen von Acylliganden, auf die das Seeman-Davies-Modell nicht zutrifft

Wenn Seeman-Davies-ähnliche sterische Wechselwirkungen die für die beobachteten Vorzugskonformationen von Metall-Acyl-Komplexen einzig verantwortlichen Kräfte wären, dann sollte bei Formylkomplexen – weil H kleiner als O ist – die Ausrichtung des Acylsauerstoffatoms *syn* zur M-CO-Bindung bevorzugt sein. Dies ist nicht der Fall.

Die Struktur von $[CpRe(NO)(PPh_3)(CHO)]$ **10** im Festkörper wurde von Gladysz et al. bestimmt^[77]. In diesem Komplex ist das Formylsauerstoffatom antiperiplanar zur M-NO-Bindung angeordnet ($N-Re-C_{Acyl}-O_{Acyl}$ -Torsionswinkel = 176° , Abb. 33). Diese Konformation wird mit dem

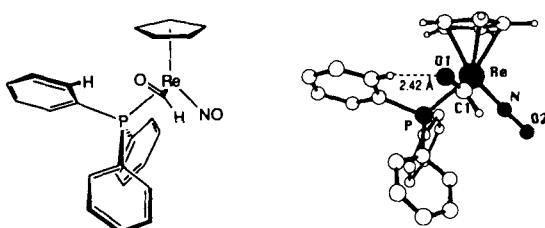


Abb. 33. Struktur von **10** im Kristall [77].

Seeman-Davies-Modell nicht vorausgesagt. Gladysz wies darauf hin, daß die beobachtete Konformation stabilisierende elektronische Wechselwirkungen zwischen dem höchsten besetzten Rhenium-d-Orbital und dem π_{CO}^* -Orbital des Acylliganden ermöglicht. **10** hat darüber hinaus eine sehr

kurze $Re-C_{Formyl}$ -Bindung (2.06 Å) und eine niedrigfrequente Carbonylstreckschwingung ($\tilde{\nu}_{CO} = 1558 \text{ cm}^{-1}$); beide Beobachtungen sind mit einer erheblichen Elektronendonation von Re zum Formylliganden in Einklang. Jedoch würde eine synperiplanare Anordnung des Formylliganden dieselbe Stabilisierung ermöglichen. Es gibt darüber hinaus keine offensichtlichen intramolekularen sterischen Wechselwirkungen zwischen den übrigen Liganden und dem Formylliganden; in der Tat ist die Konformation des Triphenylphosphanliganden identisch mit der von Davies und Seeman in Eisen-Acyl-Komplexen beobachteten Konformation. Intermolekulare sterische Wechselwirkungen (Kristallpackungseffekte) spielen wahrscheinlich ebenfalls keine große Rolle für die Konformation des Formylliganden, da er deutlich kleiner als die anderen Liganden des Komplexes ist. Eindeutig muß deshalb die beobachtete antiperiplanare Ausrichtung des Formylliganden auf eine andere Kraft zurückgeführt werden.

Da auch einige andere Metall-Acyl-Komplexe mit *cis*-CO-Liganden keine sterischen Wechselwirkungen vom Seeman-Davies-Typ aufweisen (Abb. 34–36), ist es verlockend anzunehmen, daß es eine intrinsische elektronische Ursache für die bevorzugte Ausrichtung des Acylsauerstoffatoms *anti* zum CO-Liganden gibt. In Herndons Eisen-Acetyl-Komplex **11** (Abb. 34)^[78] ist der für das Seeman-Davies-Modell so

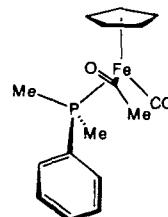


Abb. 34. Struktur von $[CpFe(CO)(PMe_2Ph)COMe]$ **11** im Kristall [78].

wichtige sperrige Triphenylphosphan-Ligand durch den kleineren Dimethylphenylphosphan-Liganden ersetzt. Obwohl keine sterische Wechselwirkung zwischen dem Acylliganden und der *ortho*-C-H-Bindung der Phenylgruppe auftritt, nimmt der Acetylgrund die antiperiplanare Stellung ein ($C_{CO}-Fe-C_{Acyl}-O_{Acyl}$ -Torsionswinkel = -163°). Der Methoxycarbonyl-Ligand in Albanos oktaedrischem Iridiumkomplex **12** (Abb. 35) befindet sich sicherlich in einer ganz ande-

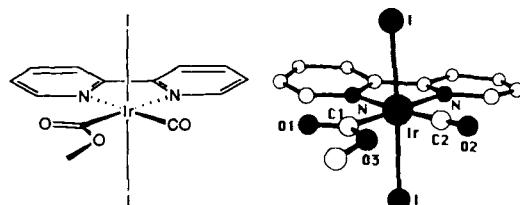


Abb. 35. Struktur von $[Ir(bpy)I_2(CO)CO_2Me]$ **12** im Kristall [79].

ren sterischen Umgebung als in den pseudo-oktaedrischen Komplexen des Typs $[CpFe(CO)(PPh_3)(COR)]$, dennoch ist sein Carbonylsauerstoffatom antiperiplanar zum CO-Liganden ($C_{CO}-Ir-C_{Acyl}-O_{Acyl}$ -Torsionswinkel = 176°)^[79].

Berkes oktaedrischer Rheniumkomplex **13** (Abb. 36) ist ein weiteres Beispiel für einen Rhenium-Formyl-Komplex, in dem das Formylsauerstoffatom trotz der sterischen Wechselwirkungen, die die *syn*-Anordnung begünstigen sollten, *anti* zum *cis*-ständigen π -bindenden Liganden steht^[80] (vgl. Gladysz' Komplex, Abb. 33).

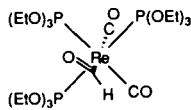


Abb. 36. Struktur von $[\text{Re}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_3\text{CHO}]$ **13** im Kristall [80].

Die elektronischen Wechselwirkungen, die zur Stabilisierung des antiperiplanaren Rotationsisomers der erwähnten Metall-Acyl-Komplexe führen, sind in Abbildung 37 oben dargestellt. Die primären stereoelektronischen Wechselwirkungen werden durch coplanare Anordnung von Ligand und M-CO-Bindung optimiert, da in diesem Fall maximale Überlappung des π_{CO}^* -Orbitals des Acylliganden mit dem metallzentrierten HOMO möglich ist (vgl. Abb. 31). Die sekundären stereoelektronischen Wechselwirkungen werden durch antiperiplanare Stellung des Acylliganden zur M-CO-Bindung optimiert, da so maximale Überlappung des σ_{CO}^* -Orbitals des Acylliganden mit dem M-CO- π -bindenden Orbital, das metallzentriert und zum CO-Liganden hin hybridisiert ist, möglich ist. Ähnliche elektronische Effekte werden zur Erklärung der Stabilität der Z-Konformation von Carbonsäureestern herangezogen (Abb. 37 unten)^[81, 82]. In dieser Beschreibung der π -Bindung ähneln die polarisierten metallzentrierten d-Orbitale dem Orbital des freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom.

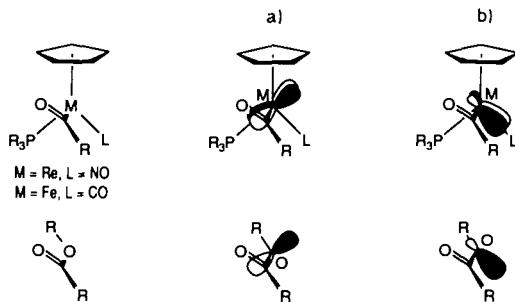


Abb. 37. Stereoelektronische Wechselwirkungen in Metall-Acyl-Komplexen und Carbonsäureestern. a) Primärer, b) sekundärer stereoelektronischer Effekt.

Trotz der Plausibilität dieser Argumente in qualitativer Hinsicht ist es äußerst schwierig, den exakten Energiebeitrag der sekundären stereoelektronischen Wechselwirkungen zu bewerten. Es ist jedoch möglich, einen ungefähren Eindruck von der Größe dieses Energiebeitrags zu bekommen, indem man diejenigen Faktoren untersucht, die diese Wechselwirkungen überkompensieren. Wir beschließen daher diesen Abschnitt mit der Diskussion einiger Metall-Acyl-Komplexe mit *cis*-CO-Liganden, in denen der Acylligand nicht antiperiplanar zum CO-Liganden steht.

Der von Nelson et al. synthetisierte Ruthenium-Formyl-Komplex **14** (Abb. 38) hat einen $C_{\text{CO}}\text{-Ru-C}_{\text{Formyl}}\text{-O}_{\text{Formyl}}$ -Torsionswinkel von -28° ^[83]. Auch sonst weist dieser Komplex einige ungewöhnliche strukturelle Eigenschaften auf, so für den Formylliganden eine außergewöhnlich kurze C-O-Bindung (1.106 \AA) und einen großen Ru-C-O-Bindungswinkel (140°) – die C-O-Bindung des Formylliganden ist kürzer als die des ebenfalls vorhandenen Carbonylliganden (1.134 \AA). Die Gründe für diese ungewöhnlichen strukturellen Eigenschaften von **14** sind unklar. Allerdings zeigt ein Vergleich der Formyl-CO-Daten von **14** ($\text{C-O} = 1.11 \text{ \AA}$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1601 \text{ cm}^{-1}$) und **10** ($\text{C-O} = 1.22 \text{ \AA}$, $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1554 \text{ cm}^{-1}$), daß im Rutheniumkomplex **14** die Rückbindung und damit auch die elektronische Stabilisierung des Formylliganden wesentlich geringer ist. In **14** wird die stereoelektronische Bevorzugung der antiperiplanaren Ausrichtung des Formylliganden vermutlich durch die sterischen Anforderungen des sperrigen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden überkompensiert.

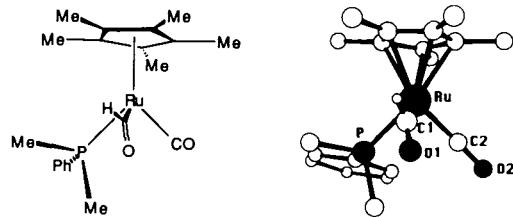


Abb. 38. Struktur von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMMe}_2\text{Ph})\text{CHO}]$ **14** im Kristall [83].

Polare Gruppen wie die CO-Gruppe in Metall-Acyl-Komplexen sind häufig an elektrostatischen Wechselwirkungen beteiligt. Abbildung 39 zeigt zwei Acylkomplexe, deren Strukturen im Festkörper von elektrostatischen Wechselwir-

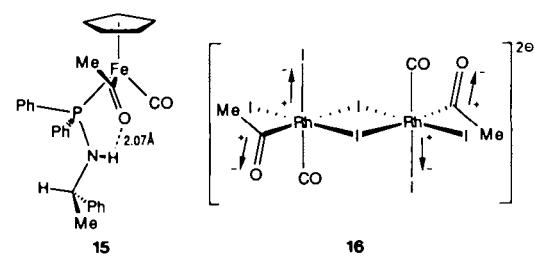


Abb. 39. Strukturen von $[\text{Cp}\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{NHCHMePh})\text{COMe}]$ **15** [84] und $[\text{RhI}_3(\text{CO})\text{COMe}]^{2+}$ **16** [85] im Kristall, in denen elektrostatische Wechselwirkungen die Konformation des Acylliganden bestimmen.

kungen beeinflußt sein könnten. Die Orientierung des Acetylgruppen im Eisenkomplex **15** wird von der starken Wasserstoffbrückenbindung zur NH-Gruppe des Phosphinliganden bestimmt^[84]. Die Orientierung der Acetylgruppen im dinuclearen Rhodiumkomplex **16** wird möglicherweise durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bestimmt, da die beobachtete Konformation zur günstigsten Anordnung der $\text{Rh}^{6+}\text{-I}^{6-}$ - und $(\text{C}^{6+}\text{-O}^{6-})_{\text{Acyl}}$ -Dipole führt^[85].

3.2. *syn/anti*-Isomerie von anderen Liganden als η^1 -Acylliganden

3.2.1. Gewinkelte Metall-Nitrosyl-Einheiten

Die Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **17**^[86] und **18**^[87] sind in Abbildung 40 bzw. 41 wiedergegeben. In beiden Fällen nimmt der gewinkelte Nitrosylligand die stereo-

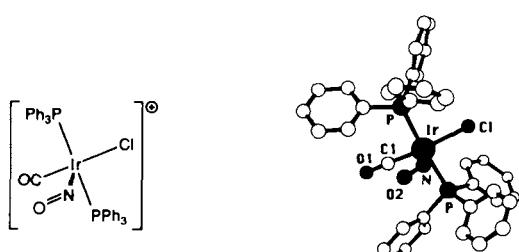


Abb. 40. Struktur von $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{NO})\text{Cl}] \text{BF}_4^-$, **17** im Kristall (ohne Anion). Der C-Ir-N-O-Torsionswinkel beträgt -5° [86].

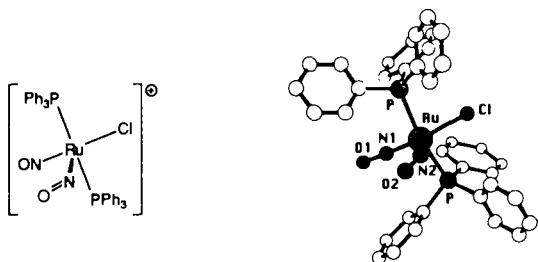


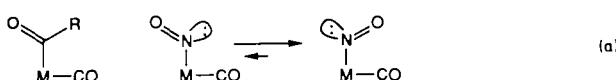
Abb. 41. Struktur von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})_2\text{Cl}] \text{PF}_6^-$, **18** im Kristall (ohne Anion). Der N_{linear}-Ir-N_{gewinkel}-O-Torsionswinkel beträgt 2° [87].

elektronisch bevorzugte Konformation ein (Schema 1), in der sein freies Elektronenpaar antiperiplanar zum *cis*-ständigen π -bindenden Liganden steht.



Schema 1. Orientierungsmöglichkeiten von Nitrosylliganden (vgl. Abb. 32).

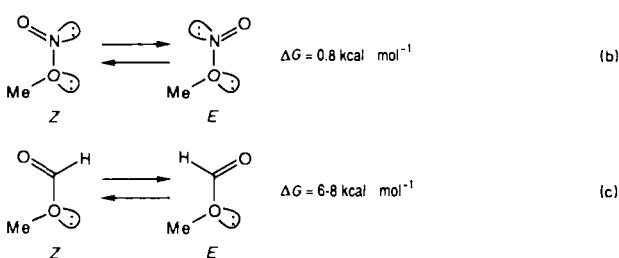
Komplexe mit gewinkelten Nitrosylliganden sind mit Acylkomplexen durch die isoelektronische Substitution von N gegen CR verknüpft. Da diese Substitution die C-R-Bindung durch ein freies Stickstoffelektronenpaar ersetzt, ist die stereoelektronisch bevorzugte Ausrichtung eines gewinkelten NO-Liganden verschieden von der eines Acylliganden [Gl. (a)]. Da die metallzentrierte M-CO- π -Wolke („freies



Elektronenpaar“) entlang der M-C-Bindung am dichtesten ist, wird die „Elektronenpaar“-Elektronenpaar-Abstoßung

mit dem gewinkelten Nitrosylliganden in der *syn*-Konformation minimiert.

Ein interessanter Vergleich bietet sich mit den organischen Analoga der Komplexe mit gewinkelten Metall-Nitrosyl-Einheiten und der Acylkomplexe an: mit Salpetrigsäure- bzw. Carbonsäureestern, für die Analoges zur stereoelektronisch bevorzugten Ausrichtung der Doppelbindung zum Sauerstoffatom gelten sollte. Dies scheint in der Tat der Fall zu sein: obwohl sowohl in Methylnitrit^[88] als auch in Methylformiat^[89] die Z-Konformation bevorzugt ist, ist sie das in deutlich unterschiedlichem Ausmaß [Gl. (b) und (c)].



Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man die für die Vorzugskonformation verantwortlichen Kräfte als eine Überlagerung elektrostatischer (dipolarer) und stereoelektronischer Wechselwirkungen betrachtet (Abb. 42). Die

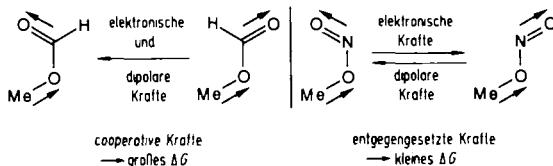


Abb. 42. Einflüsse elektronischer und dipolarer Kräfte auf die Vorzugskonformationen von Carbonsäureestern (links) und Salpetrigsäureestern (rechts).

dipolaren Kräfte begünstigen in beiden Fällen die Z-Konformation. Die stereoelektronischen Wechselwirkungen jedoch begünstigen für Carboxylate die Z- und für Nitrite die E-Konformation. Im Falle des Methylformats wirken also elektrostatische und stereoelektronische Kräfte gleichsinnig, was zu einer energetisch deutlich bevorzugten Konformation führt, während sich diese Kräfte im Falle des Methylnitrits im wesentlichen ausgleichen, so daß eine nur schwach ausgeprägte konformativale Bevorzugung resultiert.

3.2.2. Alkinliganden

Die Abbildungen 43–45 zeigen Inolat- und Inoletherkomplexe von Wolfram (**19–21**), die durch Carbin-CO-Kuppelung erhalten wurden^[90]. In allen Fällen ist das Alkinmolekül parallel zur Achse der M-CO-Bindung ausgerichtet, und sein Sauerstoff-Substituent ist *syn* zum CO-Liganden orientiert (Schema 2). Die elektronischen Wechselwirkungen, die die parallele Ausrichtung des Alkinliganden zum Carbonylliganden verursachen, wurden ausführlich von Templeton et al. diskutiert^[91]. Der Alkinligand ist danach so ausgerichtet, daß er Elektronendichte aus einem besetzten, Wolfram-zentrierten Orbital übernehmen und an ein leerer abgeben kann.

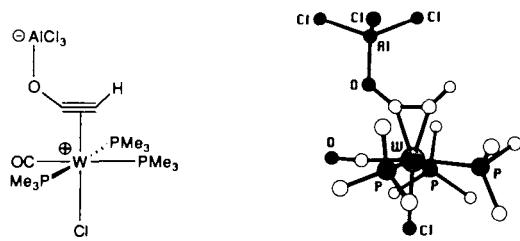


Abb. 43. Struktur von $[W(HC\equiv COAlCl_3)(CO)(PMe_3)_3Cl]$ 19 im Kristall [90a].

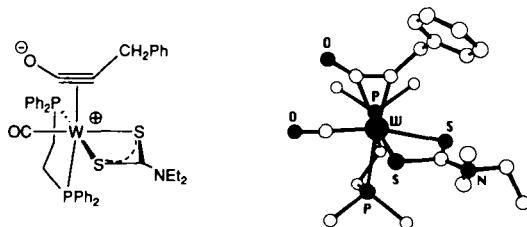


Abb. 44. Struktur von $[W(PhCH_2C\equiv CO)(CO)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)(S_2CNEt_2)]$ 20 im Kristall [90 b].

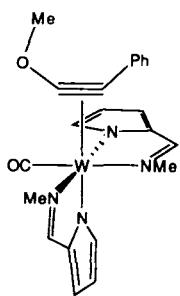


Abb. 45. Struktur von $[W(PhC\equiv COMe)(CO)(2-MeNCH-pyrrol)_2]$ 21 im Kristall [90 c].

Die *syn*-Anordnung des Sauerstoff-Substituenten lässt sich jedoch anhand dieser Wechselwirkungen nicht erklären. Das π_{cc}^* -Orbital eines Inolats oder Inolethers ist zu dem Kohlenstoffatom hin hybridisiert, das den Sauerstoff-Substituenten



Schema 2. Orientierungsmöglichkeiten von Alkinliganden (siehe auch Abb. 46).

trägt, und das besetzte metallzentrierte Orbital, mit dem es wechselwirkt, ist zum Carbonylliganden hin polarisiert (Abb. 46)^[92]. Die beobachtete Konformation der Alkinliganden ist also diejenige, die die Überlappung dieser beiden Orbitale maximiert.

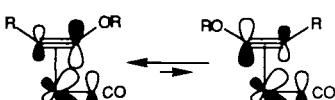


Abb. 46. Bevorzugte Alkinanordnung zur Maximierung der π -Rückbindung in den Komplexen 19–21.

3.2.3. Gewinkelte Metall-Imido-Einheiten

Die Strukturen der Bis(imido)-Komplexe 22^[93] und 23^[94] im Kristall sind in Abbildung 47 bzw. 48 wiedergegeben. In beiden Fällen nimmt der gewinkelte Imidoligand die stereo-

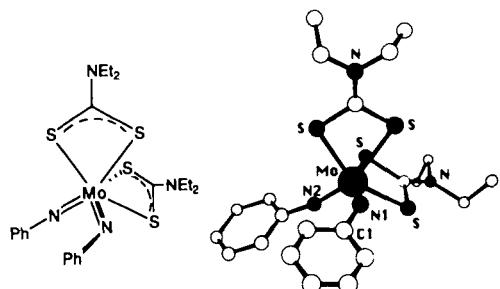


Abb. 47. Struktur von $[Mo(S_2CNEt_2)_2(NPh)_2]$ 22 im Kristall. Der $N_{linear}-Mo-N_{gewinkelte}$ -C-Torsionswinkel beträgt -5° [93].

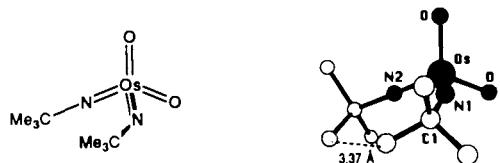
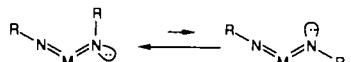


Abb. 48. Struktur von $[OsO_2(NtBu)_2]$ 23 im Kristall. Der $N_{linear}-Os-N_{gewinkelte}$ -C-Torsionswinkel beträgt 0° [94].

elektronisch bevorzugte Konformation an, in der sein freies Elektronenpaar antiperiplanar zur Metall-Stickstoff-Bindung des linearen Imidoliganden ist (Schema 3). Hier ist die stereoelektronische Bevorzugung dieser Konformation wohl auf die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des ge-



Schema 3. Orientierungsmöglichkeiten von Imidoliganden (vgl. Abb. 32).

winkelten Imidoliganden mit einem metallzentrierten, nicht-bindenden Orbital zurückzuführen^[82c]. Selbstverständlich kann auch die Vermeidung von π -Wechselwirkungen der „freien Elektronenpaare“ mit ein Grund für das Bevorzugen der antiperiplanaren Konformation sein. Interessanterweise nehmen sowohl 22 als auch 23 Konformationen ein, in denen sich der Imidoligand in der sterisch beanspruchteren Umgebung befindet. In diesen Fällen scheinen also sekundäre stereoelektronische Effekte sterisch bedingte Bevorzugungen zu überkompensieren.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Beispiele in dieser Übersicht zeigen einige der Möglichkeiten auf, wie nützliche konformativ Annahmen unter Benutzung der Cambridge Structural Database gewonnen werden können. Abgesehen von Anwendungen in der Synthese und Syntheseplanung sollten weitere mechanistische

Untersuchungen, die die Gültigkeit dieser Annahmen belegen könnten, im Vordergrund stehen. Insbesondere wären systematische Strukturanalysen von Gruppen verwandter Komplexe, bei denen sich die einzelnen Komplexe nur in wenigen Parametern unterscheiden, höchst informativ. Wenn keine systematischen Studien vorliegen, sollten Überinterpretationen einzelner Strukturen und unzulässige Verallgemeinerungen vermieden werden. Generell kann durch statistische Analysen einer großen Zahl von Kristallstrukturen das Übliche vom Ungewöhnlichen unterschieden werden. In ungewöhnlichen Systemen könnten Kristallpackungseffekte der Grund für Abweichungen von der Norm sein; dieser Aspekt sollte stets berücksichtigt werden.

Bei der Komplexierung von Lewis-Säuren durch Carbonylverbindungen – ein Prozeß von großem Interesse für die organische Synthese – wurden eindeutige strukturelle Trends beobachtet. Beispiele für eher unerwartete Beobachtungen sind das häufige Auftreten der „out-of-plane“-Bindung und die Vielfalt der Koordinationsgeometrien bei sehr ähnlichen Lewis-Säuren (z. B. L_nX_4 -„Sn-Lewis-Säuren). Von den unbeantworteten Fragen scheint die nach den Gründen für die Bevorzugung einer bestimmten Konformation bei Lewis-Säure-gebundenen α -chiralen Carbonylverbindungen die unmittelbarste Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen.

In Organometallkomplexen mit π -bindenden Liganden wird die Wirksamkeit sekundärer stereoelektronischer Wechselwirkungen durch die Strukturdaten deutlich nahegelegt. Auch MO-theoretische Betrachtungen stützen diese Annahme. Auffälligerweise handelt es sich in den Fällen, in denen stereoelektronische *syn/anti*-Bevorzugungen sterische Bevorzugungen überkompensieren (Komplexe 10, 13, 22 und 23), um Komplexe von Metallen, die bekanntermaßen gerne Metall-Ligand-Mehrfachbindungen bilden (Re, Mo und Os). Stereoelektronische Wechselwirkungen (primäre und sekundäre) sind für diese Metalle möglicherweise wichtiger als für Metalle, die wie Eisen keine Tendenz zur Bildung von Mehrfachbindungen zeigen. Eine eindeutigere Antwort ist nach der Auswertung von künstlichen Röntgen-Kristallstrukturanalysen und einer Überprüfung unserer Fähigkeit, die Konformationen der dabei untersuchten Komplexe vorherzusagen, zu erwarten.

Eine andere Möglichkeit, Einsichten anhand der Struktur von Molekülen zu gewinnen, besteht in der Struktur-Reaktivitäts-Korrelation^[1, 3, 4]. So wurde beispielsweise kürzlich eine Antwort auf die Frage nach der Struktur und Basizität von Silylthern unter intensiver Nutzung der CSD gesucht^[195]. Für das Si-O-C_{sp₃}-Fragment wurde ein ungewöhnlich großer mittlerer Si-O-C-Winkel (134.2°) und eine negative Korrelation zwischen Si-O-Bindungslänge und Si-O-C-Bindungswinkel (Abb. 49; Korrelationskoeffizient = -0.68) gefunden. Diese Beobachtung widerspricht der bisher angeführten sterischen Begründung für das Auftreten großer Si-O-C-Winkel.

Dagegen ist eine Erklärung auf der Basis von Si-O- π -Wechselwirkungen in Einklang mit den beobachteten Resultaten^[196]. Spätere Berechnungen auf 6–31G*-Niveau von Jorgensen et al.^[195] reproduzierten den „contra-sterischen“ Trend und lieferten eine theoretische Basis zur Erklärung dieser Beobachtungen. Auch wenn aus diesen Ergebnissen keine direkten Informationen über die Eigenschaften eines Übergangszustandes zu entnehmen sind, können sie doch die geringe Basizität von Silylthern und die Tatsache, daß α -

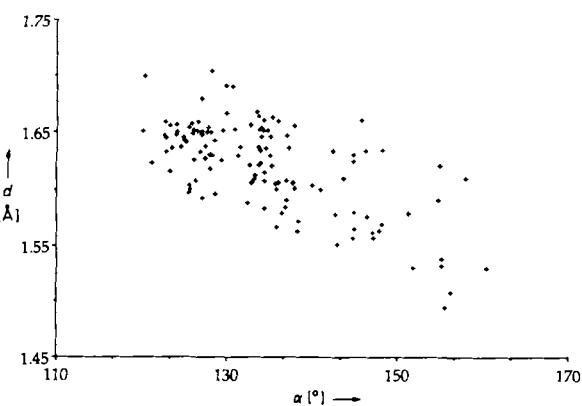


Abb. 49. Korrelation der Si-O-Bindungslänge d und des Si-O-C-Winkels α in acyclischen Silylthern [95].

und β -Siloxy carbonylverbindungen Lewis-Säuren nicht chelatisieren, erklären^[196].

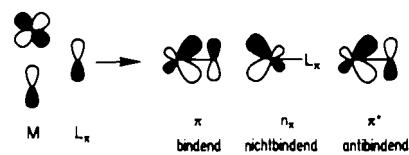
Abschließend sei an folgendes erinnert: „chemical reactivity depends on many factors besides purely conformational ones; an exclusive preoccupation with the geometric aspects of molecular structure can sometimes prevent us from recognizing other factors that might be important or even decisive in influencing the rate of a reaction“^[197]. Künftige Arbeiten auf diesem Gebiet werden daher nicht nur die Verfeinerung der konformativen Modelle zum Ziel haben, sondern auch das Identifizieren jener „anderen Faktoren“, die die Reaktivität von Organometallverbindungen beeinflussen.

Wir danken Herrn Kurtis MacFerrin für die Implementierung der CSD auf einem VAXstation-3500-Computer. Finanzielle Unterstützung für dieses Projekt wurde uns von den National Institutes of Health, der National Science Foundation und der Pfizer Inc. gewährt, denen wir unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Eingegangen am 1. September 1989 [A 750]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Joachim Dohm, Bonn

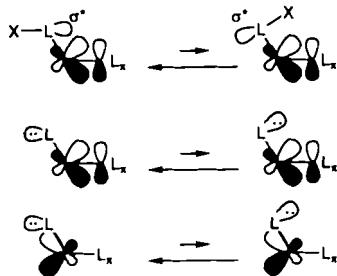
- [1] J. D. Dunitz: *X-ray Analysis of the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1979.
- [2] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.
- [3] a) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5065; b) H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* 87 (1975) 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 460.
- [4] H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 153.
- [5] a) O. Kennard, D. Watson, F. H. Allen, W. Motherwell, W. Town, J. Rodgers, *Chem. Br.* 11 (1975) 213; b) F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 146.
- [6] Zwei exzellente Übersichten über die Verwendung von Strukturdaten zum besseren Verständnis organischer Reaktionen: a) D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624; b) G. Boche, *ibid.* 101 (1989) 286 bzw. 28 (1989) 277.
- [7] a) R. Taylor, *J. Mol. Struct.* 73 (1981) 125; b) C. Ceccarelli, G. A. Jeffrey, R. Taylor, *ibid.* 70 (1981) 255; c) R. Newton, G. A. Jeffrey, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1997.
- [8] P. Chakrabarti, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1482.
- [9] D. A. Evans, *Science (Washington)* 240 (1988) 420.
- [10] a) R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* 119 (1986) 434 (CSD Refcod: DECXEO01); b) Übersichten über die Strukturen von Organoalkalimetallverbindungen im Kristall: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; *ibid.* 27 (1987) 169.
- [11] R. H. Van der Veen, R. M. Kellogg, A. Vos, T. J. van Bergen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 923 (CSD Refcod: XZCNAP).
- [12] S. Shambayati, unveröffentlichte Resultate.

- [13] I. L. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4000 (CSD Refcod: ANTAML01).
- [14] I. L. Karle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82 (1985) 155.
- [15] P. Russegger, P. Schuster, *Chem. Phys. Lett.* 19 (1973) 254.
- [16] D. J. Raber, N. K. Raber, J. Chandrasekhar, P. von. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4076.
- [17] M. T. Reetz, M. Hüllman, W. Massa, S. Berger, P. Rademacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2405.
- [18] Heteronucleare NOE-Experimente liefern Hinweise auf die *anti*-Geometrie auch in Lösung. Eine Verstärkung des Aldehyd-Protonen-Resonanzsignals (nicht jedoch der Signale der Phenylprotonen) wurde bei Sättigung der Fluorresonanzfrequenzen beobachtet [17].
- [19] A. J. Baskar, C. M. Lukehart, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 149.
- [20] R. C. F. Jones, G. E. Peterson, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4757.
- [21] S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 1168.
- [22] A. Bittner, D. Männig, H. Nöth, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 587.
- [23] A. P. Shreve, R. Mühlaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S. D. Ittel, *Organometallics* 7 (1988) 409.
- [24] T. J. LePage, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6642.
- [25] K. Maruoka, T. Itoh, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4573.
- [26] L. Brun, *Acta Crystallogr.* 1966, 20 739 (CSD Refcod: TICLEA).
- [27] I. W. Bassi, M. Calcaterra, R. Intrito, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 305 (CSD Refcod: TITEAN).
- [28] T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 112 (CSD Refcod: CUZXIE).
- [29] B. Viard, M. Poulaïn, D. Grandjean, J. Anandrut, *J. Chem. Res.* 1983, 850 (CSD Refcod: BUDHIR).
- [30] G. Maier, U. Seipp, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4515 (CSD Refcod: FOS-MOP).
- [31] J. Utka, P. Sobota, T. Lis, *J. Organomet. Chem.* 334 (1987) 341 (CSD Refcod: FOTBIZ).
- [32] B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 291 (CSD Refcod: FEXFIX).
- [33] G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics* 5 (1986) 668 (CSD Refcod: DUBDAF).
- [34] S. E. Denmark, B. R. Henke, E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2512 (CSD Refcod: FEJDAZ).
- [35] C. Mahadevan, M. Seshasayee, A. S. Kothiwal, *Cryst. Struct. Commun.* 11 (1982) 1725 (CSD Refcod: BUHKEU).
- [36] S. Calogero, G. Valle, U. Russo, *Organometallics* 3 (1984) 1205.
- [37] G. Valle, S. Calogero, U. Russo, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C79.
- [38] J. Buckle, P. G. Harrison, T. J. King, J. A. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 1552.
- [39] D. Cunningham, T. Donek, M. J. Frazer, M. McPartlin, J. D. Matthews, *J. Organomet. Chem.* 90 (1975) C23.
- [40] Eine eingehende Diskussion dieses Themas findet man in [36].
- [41] F. D. Lewis, J. D. Oxman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 466 (CSD Refcod: CEJDAW).
- [42] M. T. Reetz, K. Harms, W. Reif, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5881.
- [43] a) G. E. Keck, S. Castellino, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3847; b) G. E. Keck, S. Castellino, M. R. Wiley, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 5478.
- [44] Für eine neuere Übersicht über Komplexe von Übergangsmetallen mit Carbonylverbindungen siehe Y.-H. Huang, J. A. Gladysz, *J. Chem. Educ.* 65 (1988) 299.
- [45] R. H. Crabtree, G. G. Hatky, C. P. Parnell, B. E. Segmüller, P. J. Uriarte, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 354 (CSD Refcod: CEXLUM).
- [46] R. H. Crabtree, M. F. Mellea, J. M. Mihelcic, J. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 107.
- [47] Über die Struktur des Komplexes mit 3-Methylcyclohexenon im Kristall wurde ebenfalls berichtet: B. M. Foxman, P. T. Klemarczyk, R. E. Liptrot, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 253.
- [48] P. Boudjouk, J. B. Woell, L. J. Radonovich, M. W. Eyring, *Organometallics* 1 (1982) 582.
- [49] a) E. J. Corey, R. Naef, F. J. Hannon, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7114; b) E. J. Corey, F. J. Hannon, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5233.
- [50] a) R. V. Honeychuck, P. V. Bonnesen, J. Farahi, W. H. Hersh, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 5293 (CSD Refcod: FUCGAL); b) P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6070.
- [51] R. J. Loncharich, T. R. Schwartz, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 14.
- [52] J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8268.
- [53] J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 37 (CSD Refcod: FUUVWAU).
- [54] M. Sacerdoti, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1061.
- [55] NMR-spektroskopische Studien des $\{Fp\}PF_6$ -Zimtaldehyd-Komplexes in CD_2Cl_2 deuten auf η^1 -Bindung in Lösung hin [12].
- [56] a) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 61; b) M. Cherset, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2199.
- [57] B. Clark, M. Green, R. B. L. Osborn, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1968, 167.
- [58] M. Sacerdoti, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1061.
- [59] T. T. Tsou, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2311.
- [60] W. Schröder, K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* 99 (1987) 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 919 (CSD Refcod: FONNEB).
- [61] H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal, M. Creswick, *Angew. Chem.* 91 (1979) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 861.
- [62] W. D. Harman, D. P. Fairlie, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8223.
- [63] a) Y. Ito, T. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6405; b) *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6215; c) neuere Untersuchungen über die Rolle der Centrochiralität in diesen Reaktionen: S. D. Pastor, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2333; d) zur Struktur eines π -Allyl-Palladium-Komplexes mit dem Bisphosphinanliganden von 8 siehe T. Hayashi, A. Yamamoto, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, K. Yanagi, *ibid.* 111 (1989) 6301.
- [64] H. Adams, N. A. Bailey, J. T. Gauntlett, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1360 (CSD Refcod: COCKIO).
- [65] Zwei von Floriani et al. beschriebene Strukturen stützen diese Behauptung. Formaldehyd bindet an den Vanadium(II)-Komplex $Cp_2V\ \eta^2$ -artig (S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2019), während das höher oxidierte Cp_2V^\oplus an Aceton η^1 -gebunden vorliegt (S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1173). Wir danken einem der Gutachter für den Hinweis auf diese Strukturen.
- [66] W. Oppolzer, I. Rodriguez, J. Blagg, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* 72 (1989) 123.
- [67] Teilweise übernommen aus William E. Crowe, *Dissertation*, Yale University, New Haven, CT, USA 1988.
- [68] a) T. A. Albright, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 149; b) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592; c) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* 1 (1982) 974; d) *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3879; e) M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 768; f) A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 448; 3287; g) E. A. Carter, W. A. Goddard III, *ibid.* 108 (1986) 4746.
- [69] a) W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York 1988; b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 98; c) J. L. Templeton, P. B. Winston, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7713.
- [70] S. Georgiou, J. A. Gladysz, *Tetrahedron* 42 (1986) 1109.
- [71] Da der Ursprung der Grenzorbitale, die an primären stereoelektronischen Wechselwirkungen partizipieren, recht gut verstanden ist und an anderen Stellen (z. B. [68a]) ausführlich diskutiert wurde, wird hier nicht weiter darauf eingegangen.
- [72] G. S. Bodner, A. T. Patton, D. E. Smith, S. Georgiou, W. Tam, W.-K. Wong, J. A. Gladysz, *Organometallics* 6 (1987) 1954.
- [73] S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, J. C. Walker, *Tetrahedron* 42 (1986) 5123.
- [74] L. S. Liebeskind, M. E. Welker, R. W. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6328.
- [75] a) B. K. Blackburn, S. G. Davies, M. Whittaker in I. Bernal (Hrsg.): *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 3, Elsevier, Amsterdam 1988; b) B. K. Blackburn, S. G. Davies, K. H. Sutton, M. Whittaker, *Chem. Soc. Rev.* 7 (1988) 147.
- [76] a) J. I. Seeman, S. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1019; b) *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6522; c) S. G. Davies, I. M. Dordor-Hedgecock, K. H. Sutton, M. Whittaker, *ibid.* 109 (1987) 5711.
- [77] W.-K. Wong, W. Tam, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 530 (CSD Refcod: FMCPRE).
- [78] J. W. Herndon, C. Wu, H. L. Ammon, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2873.
- [79] V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 298 (CSD Refcod: ICOIRP).
- [80] C. Sontag, O. Orama, H. Berke, *Chem. Ber.* 120 (1987) 559.
- [81] P. Deslongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1983, Kapitel 3.
- [82] Um das Orbitalmischen abschätzen zu können, das auftritt, wenn ein π -bindender Ligand mit einem Übergangsmetallzentrum wechselwirkt, muß das Mischen zweiter Ordnung beurteilt werden, das vorliegt, wenn zwei oder mehr Orbitale eines Fragments (d. h. Metall-d- und -p-Orbitale) mit ein und denselben Orbital des Liganden (d. h. Ligand-p-Orbital) überlappen. Das Ergebnis dieses Mischens zweiter Ordnung ist, daß die Schwerpunkte bindender und antibindender Orbitale zu dem an der Wechselwirkung beteiligten Liganden verschoben werden und die nichtbindender Orbitale von diesem Liganden abrücken. Dies ist in Schema 4 für die Wechselwirkung eines π -bindenden Liganden mit einem Übergangsmetallzentrum illustriert.



Schema 4. Veränderung der Charaktere von Metall-p- und -d-Orbitalen sowie Ligand-p-Orbitalen durch π -Wechselwirkung.

Es gibt drei Arten von stereoelektronischen Wechselwirkungen, die die *syn/anti*-Isomerie eines *cis* zu einem π -bindenden Liganden gebundenen Liganden beeinflussen könnten: a) zwischen dem π -Orbital von Schema 4 und einem Acceptororbital (z. B. σ^*) – eine stabilisierende Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Wechselwirkung (Schema 5 oben); b) zwischen dem π -Orbital von Schema 4 und einem π' -Donororbital (z. B. freies Elektronenpaar) – eine destabilisierende Zwei-Zentren-Vier-Elektronen-Wechselwirkung (Schema 5 Mitte); c) zwischen dem n_π -Orbital von Schema 4 und einem Donororbital (z. B. freies Elektronenpaar) – eine stabilisierende Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Wechselwirkung (Schema 5 unten).



Schema 5. Mögliche stereoelektronische Wechselwirkungen in Komplexen aus einem σ -gebundenen Liganden L und einem Komplexfragment M-L $_{\pi}$, wenn die Liganden L und L $_{\pi}$ *cis* angeordnet sind. Links ist der X-L-M-L $_{\pi}$ -Diederwinkel 180°, rechts ist er 0°.

Die relative Bedeutung dieser drei stereoelektronischen Wechselwirkungen hängt natürlich von der exakten Metall-L $_{\pi}$ -bindenden Wechselwirkung ab [70]. Jedoch sind in allen Fällen diejenigen Ligandenkonformationen

stereoelektronisch günstiger, in denen ein Ligand-Acceptor-Orbital *syn* oder ein Ligand-Donor-Orbital *anti* zur Metall-L $_{\pi}$ -Bindung angeordnet ist. Eine vollständige Diskussion der theoretischen Basis solcher Orbital-Mischungen zweiter Ordnung findet man in [67].

- [83] G. O. Nelson, C. E. Sumner, *Organometallics* 5 (1986) 1983 (CSD Refcod: CIMXAX).
- [84] J. D. Korp, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 355.
- [85] G. W. Adamson, J. J. Daly, D. Forster, *J. Organomet. Chem.* 71 (1974) C17.
- [86] a) D. J. Hodgson, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2345; b) *ibid.* 8 (1969) 1282 (CSD Refcod: CNOPIR).
- [87] C. G. Pierpont, D. G. Van Derveer, W. Durland, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4760 (CSD Refcod: TPNORU10).
- [88] P. H. Turner, M. J. Corkill, A. P. Cox, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1473.
- [89] a) S. Ruschin, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3061; b) C. E. Blom, H. H. Günthard, *Chem. Phys. Lett.* 84 (1981) 267.
- [90] a) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* 1 (1982) 766 (CSD Refcod: BILKEM); b) K. R. Birdwhistell, T. L. Tonker, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4474 (CSD Refcod: DAKVOA); c) A. Mayr, G. A. McDermott, A. M. Dorries, D. Van Engen, *Organometallics* 6 (1987) 1503.
- [91] a) [69c]; b) K. Tatsumi, R. Hoffmann, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 466; c) P. B. Winston, S. J. N. Burgmayer, J. L. Templeton, *Organometallics* 2 (1983) 167.
- [92] Dieses Modell wurde zuerst von Templeton et al. vorgeschlagen: D. C. Brower, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* 5 (1986) 94.
- [93] B. L. Haymore, E. A. Maatta, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2063 (CSD Refcod: PNTCMO).
- [94] W. A. Nugent, R. L. Harlow, R. J. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7265 (CSD Refcod: ADOQSB).
- [95] S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 697.
- [96] a) G. E. Keck, S. Castellino, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 281; b) G. E. Keck, E. P. Boden, *ibid.* 25 (1984) 265; c) S. D. Kahn, G. E. Keck, W. J. Hehre, *ibid.* 28 (1987) 279.
- [97] Siehe [1], S. 312.