

röhrt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  an Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhielt **2** (0.18 g, 50%) als orangefarbene Feststoff in einer 4:1-*exo-syn/endo-syn*-Mischung. *exo-syn-2*: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) = 1950 vs, 1650 s  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 9.00 (d, 1 H,  $\text{CHO}$ ,  $J$  = 6.7 Hz), 4.30 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.22 (ddd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 11.1, 9.2, 7.0 Hz), 2.77 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 7.0, 1.4 Hz), 2.46 (dd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 9.2, 6.7 Hz), 1.53 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 11.1, 1.5 Hz); MS:  $m/z$  263 ( $M^+$ ).

**3:** Eine Lösung von **2** (250 mg, 0.95 mmol) in THF (40 mL) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer THF-Lösung von  $\text{Ph}_2\text{P}=\text{CH}_2$  (0.8 g, 2.9 mmol) versetzt, dann auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmt und 15 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Elutionsmittel  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$  1:1). Nach Umkristallisation aus Hexan wurden gelbe Kristalle von **3** (145 mg, 58%) erhalten. *exo-syn-3*: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) = 1940 vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.88 (dt, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 17.0, 10.1 Hz), 5.17 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 16.9, 1.5 Hz), 4.97 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.80 (dd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 10.1, 1.5 Hz), 4.23 (ddd, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 10.3, 9.9, 6.9 Hz), 2.84 (t, 1 H,  $=\text{CH}$ ,  $J$  = 9.9 Hz), 2.81 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 6.8, 1.9 Hz), 1.29 (dd, 1 H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  = 10.5, 1.9 Hz); MS:  $m/z$  263 ( $M^+$ ).

**4:** Ein geringer Überschuß an  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (8  $\mu\text{L}$ , 0.09 mmol) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam zu einer Lösung von **2** (21 mg, 0.08 mmol) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 mL) in einem mit Septum verschlossenen NMR-Röhrchen (Durchmesser 5 mm) gegeben. Dieses wurde umgehend in den vorgekühlten Probenhalter des NMR-Spektrometers eingebbracht. Die Spektren wurden während der Erwärmungsphase in Intervallen von  $10^\circ\text{C}$  aufgenommen. Es zeigte sich, daß **4** sofort und quantitativ als einzige Verbindung gebildet wird. *exo-s-trans-4*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8.05 (d, 1 H,  $\text{H}^a$ ,  $J_{ab}$  = 10.4 Hz), 5.59 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.46 (ddd, 1 H,  $\text{H}^c$ ,  $J_{ce}$  = 11.5,  $J_{cb}$  = 8.1,  $J_{cd}$  = 6.9 Hz), 3.82 (dd, 1 H,  $\text{H}^b$ ,  $J_{ba}$  = 10.5,  $J_{bc}$  = 8.0 Hz), 3.65 (d, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 11.4 Hz), 3.32 (d, 1 H,  $\text{H}^d$ ,  $J_{de}$  = 6.9 Hz). Bei Erwärmung auf  $25^\circ\text{C}$  entsteht eine zweite Serie von Signalen, die *endo-s-cis-6* zugeordnet werden kann.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 5.92 (ddd, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 11.2,  $J_{ca}$  = 8.2,  $J_{cb}$  = 6.4 Hz), 5.60 (dd, 1 H,  $\text{H}^b$ ,  $J_{ba}$  = 9.2,  $J_{bc}$  = 6.2 Hz), 5.55 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 5.48 (d, 1 H,  $\text{H}^a$ ,  $J_{ab}$  = 9.2 Hz), 3.30 (dd, 1 H,  $\text{H}^d$ ,  $J_{de}$  = 8.2,  $J_{da}$  = 2.1 Hz), 1.64 (dd, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 11.4,  $J_{ea}$  = 2.1 Hz).

**5:** Die analoge Protonierung von **3** bei tiefer Temperatur ergab *exo-s-trans-5*.  $^1\text{H-NMR}$ : ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 5.65 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.94 (dq, 1 H,  $\text{H}^a$ ,  $J_{ab}$  = 11.5,  $J_{a-Me}$  = 6.4 Hz), 4.58 (dd, 1 H,  $\text{H}^b$ ,  $J_{ba}$  = 11.5,  $J_{bc}$  = 7.7 Hz), 4.31 (d, 1 H,  $\text{H}^e$ ,  $J_{ee}$  = 12.7), 4.22 (d, 1 H,  $\text{H}^d$ ,  $J_{de}$  = 6.8 Hz), 4.15 (dt, 1 H,  $\text{H}^c$ ,  $J_{ce}$  = 12.7,  $J_{cb} \approx J_{cd} \approx 7.0$  Hz), 1.86 (d, 3 H, Me,  $J_{Me-a}$  = 6.4 Hz).

**11:** Zu einer Lösung von **8** (50 mg, 0.21 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  nacheinander  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  (85 proz., 21  $\mu\text{L}$ , 0.23 mmol) und 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien (70 mg, 0.64 mmol) gegeben. Anschließend wurde 4 d bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt (allmählicher Farbwechsel von Orange nach Dunkelgrün). Das Reaktionsgemisch wurde durch Celite filtriert und im Vakuum eingeengt. Nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  fiel ein blaßgrüner Niederschlag aus, der nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-40^\circ\text{C}$ ) orange-gelbe Kristalle von **11** (53 mg, 64%) lieferte. IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) = 2004 vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.36 (s, 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.89 (d, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 9.4 Hz), 4.24 (d, 1 H,  $\text{CH}$ ,  $J$  = 9.4 Hz), 2.14 (s, 6 H, 2 Me), 2.10 (s, 3 H, Me), 2.02 (s, 3 H, Me);  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 119.5 ( $\text{CMe}_2$ ), 110.0 ( $\text{CMe}_2$ ), 90.8 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 86.4 (CH), 75.3 (CH), 32.0 (Me), 31.5 (Me), 25.3 (Me), 24.7 (Me).

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4015]

CAS-Registry-Nummern:

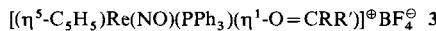
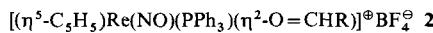
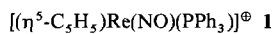
**1:** 101680-17-5; (*exo, syn*)-**2**, 130197-97-6; (*endo, syn*)-**2**, 130272-85-4; (*exo, syn*)-**3**, 130197-98-7; (*endo, syn*)-**3**, 130272-86-5; (*exo, s-trans*)-**4**, 130198-00-4; (*endo, s-trans*)-**4**, 130272-81-0; (*exo, s-trans*)-**5**, 130404-06-7; (*endo, s-trans*)-**5**, 130272-82-1; **8**, 31741-51-2; **9**, 130198-02-6; **10**, 130272-84-3; **11**, 130198-04-8; 1-(Trimethylsiloxy)buta-1,3-dien, 6651-43-0; 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien, 764-13-6; 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien, 513-81-5.

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, L. S. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Univ. Science Books, Mill Valley CA, USA 1987.
- [2] a) G. Erker, J. Wicher, J. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344–6346.
- [3] a) A. Nakamura, H. Yasuda, *Angew. Chem.* 99 (1987) 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 723–742; b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 1–39, zit. Lit.; c) T. Okamoto, H. Yasuda, Y. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5008–5017; d) N. J. Christensen, A. D. Hunter, P. Legzdins, *Organometallics* 8 (1989) 930–940.
- [4] S. A. Benyunes, M. Green, M. J. Grimshire, *Organometallics* 8 (1989) 2268–2270.
- [5] M. Crocker, M. Green, C. E. Morton, K. R. Nagle, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2145–2153.
- [6] Die Begriffe *exo* und *endo* beziehen sich auf die relative stereochemische Anordnung des  $\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5$ - und des Allyl- oder Dienliganden. Die Komplexe **2–7** liegen alle als *exo-endo*-Isomerenmischungen vor. Der Einfachheit halber wurde nur eine dieser Formen abgebildet.
- [7] T. L. Waring, *Dissertation*, University of Bristol 1987.
- [8] V. V. Krivikha, O. V. Gusev, M. I. Rybinskaya, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 351–362.

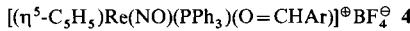
## $\pi/\sigma$ -Gleichgewichte in Metall-Komplexen organischer Carbonylverbindungen: Synthese und Struktur chiraler Rhениum-Komplexe [ $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{O}=\text{CHAR})\text{X}$ \*\*

Von N. Quirós Méndez, Atta M. Arif und J. A. Gladysz\*

Wechselwirkungen zwischen Metall-Komplexfragmenten und organischen Carbonylverbindungen spielen in der Chemie und der Biologie eine große Rolle<sup>[1]</sup>. Dabei wurden sowohl  $\pi(\eta^2)$ - als auch  $\sigma(\eta^1)$ -Bindungen beobachtet. Trotzdem gibt es nur wenige quantitative Daten über  $\pi/\sigma$ -Gleichgewichte<sup>[2]</sup>. Kürzlich haben wir gezeigt, daß das chirale Rhениum-Komplexfragment **1** aliphatische Aldehyde in  $\pi$ -Komplexen der Form **2** bindet<sup>[3]</sup>, Ketone dagegen in Komplexen der Form **3**<sup>[4, 5]</sup>. Obwohl wir für diese Dichotomie bereits



eine Erklärung vorgeschlagen haben<sup>[4b]</sup>, haben wir nach Verbindungen gesucht, die *beide* Bindungsarten zeigen und eine genaue Untersuchung der Gleichgewichtslage ermöglichen. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von Komplexen mit *aromatischen* Aldehyden der Zusammensetzung **4**. In Abhängigkeit von den



Aryl-Substituenten, der Temperatur und dem Lösungsmittel können  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Bindung dominieren.

Reaktionen des Dichlormethan-Komplexes **5**<sup>[6]</sup> mit den aromatischen Aldehyden **6a–o** (2–3 Äquivalente, Schema 1) ergaben die Substitutionsprodukte **4a–o** (80–97%)<sup>[5]</sup>. Diese zeigen unterschiedliche NMR-spektroskopische Eigenschaften. Einige ähneln  $\pi$ -Komplexen, andere  $\sigma$ -Komplexe, und wieder andere liegen mit ihren Eigenschaften zwischen diesen Extremen. Dieses Verhalten legt nahe, daß es sich wohl um schnell äquilibrierende Gemische aus  $\pi$ - und  $\sigma$ -Isomeren handelt.

Obwohl bei Temperaturniedrigung eine merkliche Verschiebung einiger Resonanzsignale beobachtet wurde, zeigten die Tieftemperatur-NMR-Spektren ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) keine Dekoaleszenz der Signale der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Isomere<sup>[7]</sup>. Wir haben aber früher schon berichtet<sup>[3, 4]</sup>, daß sich die IR-Schwingungen  $\nu_{\text{NO}}$  der  $\pi$ -Komplexe **2** ( $1740$ – $1729 \text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\sigma$ -Komplexe **3** ( $1697$ – $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden. Wesentlich ist nun, daß bei **4d–o**  $\nu_{\text{NO}}$ -Banden in *beiden* Bereichen des Spektrums auftreten (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Eine quantitative Auswertung ergab die in Schema 1 angegebenen  $\pi/\sigma$ -Verhältnisse<sup>[9]</sup>.

Aus den IR-Spektren der Benzaldehyd-, *p*-Methylbenzaldehyd- und *p*-Methoxybenzaldehyd-Komplexe **4i, l, o** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Temperaturbereich von 303 bis 233 K folgte ein bei tieferen Temperaturen merklich größer werdendes  $\pi/\sigma$ -Verhältnis. Van't Hoff-Auftragungen ergaben  $\Delta H$ -Werte von 3.6, 2.8 bzw. 1.8 ( $\pm 0.2$ ) kcal mol $^{-1}$  und  $\Delta S$ -Werte von

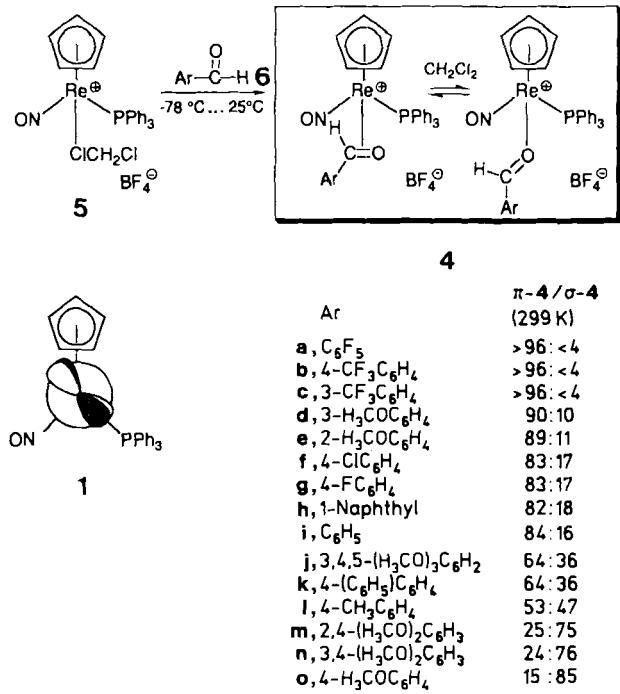
[\*] Prof. J. A. Gladysz, N. Quirós Méndez, Dr. A. M. Arif

Department of Chemistry

University of Utah

Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy gefördert. Ar steht hier für Aryl-Substituenten.



Schema 1. Synthese von Komplexen 4 mit aromatischen Aldehyden 6 als Liganden.

9.2, 9.5 bzw. 9.1 ( $\pm 0.7$ ) eu. Demzufolge ist die  $\pi$ -Bindung enthalpisch, die  $\sigma$ -Bindung entropisch begünstigt.

Weiter wurde IR-spektroskopisch die Lösungsmittel-Abhängigkeit dieser Gleichgewichte untersucht. In  $CH_2Cl_2$ /Hexan (50/50 v/v) verringert sich das  $\pi/\sigma$ -Verhältnis von 4i

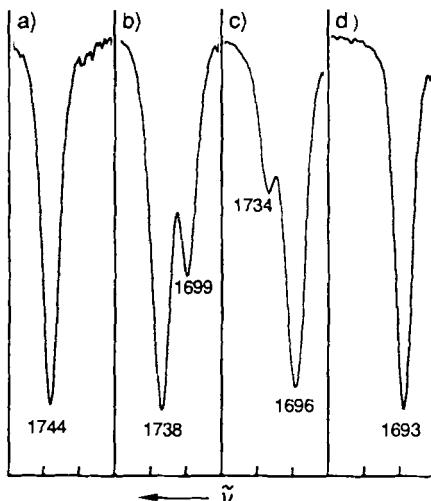


Abb. 1. IR-Spektren ( $1800-1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $CH_2Cl_2$ , 299 K;  $v_{NO}$ ) a) von 2 mit  $R=H$ , b) von 4l, c) von 4o und d) von 3 mit  $R=R'=Me$ .

auf 1:1. Komplexe 2 mit aliphatischen Aldehyden zeigen unter diesen Bedingungen kleine  $v_{NO}$ -Schultern, die auf  $\sigma$ -Isomere schließen lassen. Das  $\pi/\sigma$ -Verhältnis von 4o in Nitromethan vergrößert sich auf 36:64. Andere Komplexe zeigen ähnliche Veränderungen der IR-Spektren in diesen Lösungsmitteln. Demnach begünstigen weniger polare Lösungsmittel die  $\sigma$ -Bindung, polare Lösungsmittel die  $\pi$ -Bindung. Wir führen dies auf eine größere Resonanz-Delokalisierung der positiven Ladung in den  $\sigma$ -Isomeren zurück.

Die UV/VIS-Spektren von 4a, b, i, l, o in  $CH_2Cl_2$  ergaben folgendes: 4a (und die Komplexe 3 mit aliphatischem Keton als Liganden) absorbieren im Bereich 400–580 nm nicht, während die Intensität der Absorption im Sichtbaren in 4b, i, l, o mit dem Anteil an  $\sigma$ -Isomer zunimmt. Konjugierte Metall-Ligand-Baugruppen ergeben häufig Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer-Absorptionen<sup>[10]</sup>. Entsprechend zeigte 4o eine einzelne, starke UV-Bande bei 313 nm.

Abschließend wurden die Kristallstrukturen von 4b und 4o bestimmt (Abb. 2)<sup>[5 b]</sup>. Der Komplex 4o kristallisiert als  $\sigma$ -Isomer mit einem an der Konjugation beteiligten Aren-Ring (Winkel zwischen Ring und C24-O2-Bindung 6°) und einer ekliptischen Konformation bezüglich der Re-O2-Bindung, die das Aldehyd-Proton auf den Nitrosyl-Liganden ausrichtet ( $\times N1-Re-O2-C24$  0°). Diese Orientierung maximiert die Überlappung des HOMO (d-Orbital-Charakter) von 1 (Schema 1) mit dem  $\pi^*$ -Acceptor-Orbital am Sauerstoffatom der C=O-Gruppe (Abb. 2b). Dementsprechend zeigt 4o im IR-Spektrum eine langwellige  $v_{CO}$ -Bande<sup>[8 b]</sup>, und seine C=O-Bindung ist mit 1.271(8) Å beträchtlich länger als die anderer Aldehyd- und Keton-Komplexe<sup>[4]</sup>.

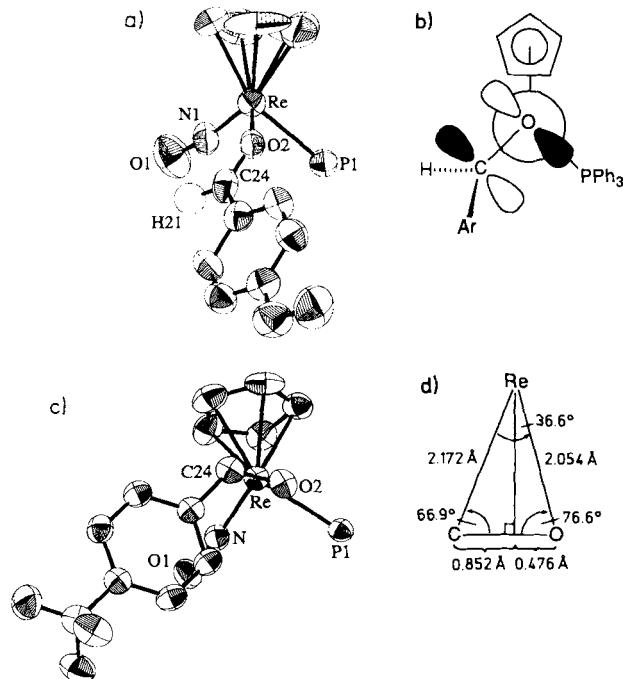


Abb. 2. Teilstrukturen von 4o (a,b) und 4b (c,d), als  $PF_6^-$ -Salze, im Kristall. Phenylringe sind weggelassen. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und –winkel [°]: 4o: Re-N1 1.731(6), N1-O1 1.208(7), Re-P1 2.397(2), Re-O2 2.080(5), O2-C24 1.271(8), N1-Re-P1 92.0(2), N1-Re-O2 102.9(2), P1-Re-O2 83.3(1), Re-O2-C24 129.5(4), Re-N1-O1 170.3(6). – 4b: Re-N 1.756(4), N-O1 1.181(5), Re-P1 2.446(1), Re-O2 2.054(3), Re-C24 2.172(4), C24-O2 1.331(6); N-Re-P1 89.8(1), C24-Re-O2 36.6(2), Re-C24-O2 66.9(2), Re-O2-C24 76.6(2), Re-N-O1 173.1(4).

Der Komplex 4b kristallisiert als  $\pi$ -Isomer mit einer Re $\equiv$ O-Konformation, die das HOMO von 1 und das C=O $^*$ -Orbital parallel ausrichtet. Die Strukturmerkmale von 4b sind denen kürzlich im analogen Phenylacetaldehyd-Komplex<sup>[3]</sup> gefundenen ähnlich, nur das C-Atome der Carbonylgruppe ist etwas weiter vom Rheniumatom weggekippt (Abb. 2d) als dort. Wahrscheinlich wird diese Verzerrung in  $\pi$ -Isomeren von Komplexen 4, die keine elektronenziehenden Aryl-Substituenten aufweisen, noch stärker sein.

Zusammenfassend sind diese Daten ein deutlicher Beleg für den Einfluß elektronischer Eigenschaften auf das  $\pi/\sigma$ -Gleichgewicht von Aldehyd- und Keton-Komplexen. In er-

ster Näherung bewirken elektronenziehende Aryl-Substituenten in **4** eine  $\pi$ -Bindung, während Substituenten mit Elektronendonor-Eigenschaften eine  $\sigma$ -Bindung begünstigen. Die Acceptor-Substituenten steigern die  $\pi$ -Acidität und schwächen die  $\sigma$ -Basizität, die Donor-Substituenten haben genau die entgegengesetzte Wirkung<sup>[11]</sup>. Ähnliche Tendenzen sind bei Selenobenzaldehyd-Komplexen zu beobachten<sup>[2 b]</sup>.

Es sind aber auch noch andere Faktoren, die möglicherweise das Gleichgewicht beeinflussen, herauszustellen. Zum Beispiel zeigt **4e**, der Komplex mit *ortho*-donorsubstituierten Aryl-Substituenten, ein wesentlich größeres  $\pi/\sigma$ -Verhältnis als **4o**, der Komplex mit dem *para*-analogen Substituenten. In den  $\sigma$ -Isomeren sind außerdem Wechselwirkungen zwischen dem Aren-Ring und den  $\text{PPh}_3$ -Phenyl-Ringen möglich<sup>[4]</sup>. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß eine stabilisierende Aren/C=O-Re-Konjugation wie in **4o** (Abb. 2a) mit aliphatischen Aldehyden als Liganden nicht auftreten kann. Dies erklärt, zumindest teilweise, das wesentlich größere  $\pi/\sigma$ -Verhältnis der Komplexe **2**.

Eingegangen am 20. August 1990 [Z 4142]

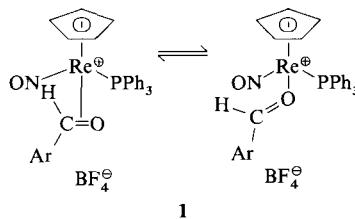
- [1] a) A. K. H. MacGibbon, S. C. Koerber, K. Pease, M. F. Dunn, *Biochemistry* 26 (1987) 3058; b) P. Läuger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 905; c) D. A. Buckingham in A. W. Addison, W. R. Cullen, D. Dolphin, B. R. James (Hrsg.): *Biological Aspects of Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1977, Kapitel 5.
- [2] a) W. D. Harman, M. Sekine, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2439; b) Untersuchungen von  $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{Se}=\text{CHAR})]$ -Komplexen: H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) 105.
- [3] C. M. Garner, N. Quirós Méndez, J. M. Kowalczyk, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5146.
- [4] a) J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 37; b) D. M. Dalton, J. M. Fernández, K. Emerson, R. D. Larsen, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9198.
- [5] a) Charakteristische NMR-spektroskopische Merkmale von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Komplexen:  $\delta(\text{O}=\text{C}) = 60-90$  (**2**), 214–236 (**3**);  $\delta(\text{O}=\text{CH}) = 5.2-5.4$  (**2**), 8.4 (**4o** bei 25 °C),  $\delta(\text{PPh}_3) = 9-11$  (**2**), 18–20 (**3**); b) kristallographische Daten: **4b**:  $a = 14.908(2)$ ,  $b = 10.656(1)$ ,  $c = 10.220(1)$  Å,  $\alpha = 95.38(2)$ ,  $\beta = 74.74(2)$ ,  $\gamma = 93.64(2)$ °,  $Z = 2$ ,  $q_{\text{ber.}} = 1.84$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe  $\overline{\text{P}1}$ , 4508 beobachtete Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.0288$ ,  $R_w = 0.0320$ . – **4o**:  $a = 11.780(2)$ ,  $b = 14.691(3)$ ,  $c = 11.035(2)$  Å,  $\alpha = 101.84(1)$ ,  $\beta = 111.38(1)$ ,  $\gamma = 82.32(1)$ °,  $Z = 2$ ,  $q_{\text{ber.}} = 1.66$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe  $\overline{\text{P}1}$ , 3958 beobachtete Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.0491$ ,  $R_w = 0.0599$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54893, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. M. Fernández, J. A. Gladysz, *Organometallics* 8 (1989) 207.
- [7] N. Quirós Méndez, C. L. Mayne, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990), Nr. 12.
- [8] a) Die Tatsache, daß die  $\sigma$ -Isomere von **4** die langwelligere  $\nu_{\text{NO}}$ -Bande aufweisen, deutet auf ein basischeres Metall-Zentrum in den  $\sigma$ -Komplexen hin. Dies belegt, daß  $\sigma$ -gebundene Aldehyde schwächere  $\pi$ -Säuren sind als  $\pi$ -gebundene. b) Weitere IR-Daten von Interesse ( $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]): **4o**,  $\nu_{\text{CO}}$  1555 m; **6o**,  $\nu_{\text{CO}}$  1686 m; **4i** dem Re-C-O-„Ring“ zugeordnete Absorptionsen, 1258/1007/820 w (Zuordnung unter Verwendung des IR-Spektrums von  $^{13}\text{C}$ ) **4i** und des entsprechenden  $\text{PF}_6^-$ -Salzes). Diese schwächeren Banden sind für Messungen der  $\pi/\sigma$ -Gleichgewicht ungeeignet.
- [9] a) Das IR-Spektrum einer Lösung, die sowohl den  $\pi$ -Formaldehyd-Komplex **2** mit  $\text{R}=\text{H}$  als auch den  $\sigma$ -Aceton-Komplex **3** mit  $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$  (je-weils 0.01 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) enthielt, wurde aufgezeichnet. Die Flächen der  $\nu_{\text{NO}}$ -Banden (Ausschneiden/Wiegen) stimmten mit einem Fehler von 0.3% überein. Für  $\nu_{\text{NO}}$ -Banden, die keine Basislinien-Auflösung zeigten, wurden zur Bestimmung der  $\pi/\sigma$ -Verhältnisse (Schema 1) nur die nichtüberlappenden Hälften einer jeden Bande ausgewertet. b) Wir ordnen jeder Zahl der  $\pi/\sigma$ -Verhältnisse in Schema 1 einen Fehler von  $\pm 2$  zu und gehen davon aus, daß der Anteil an  $\sigma$ -Isomer < 4% ist, wenn es nicht nachgewiesen werden konnte (**4a–c**, **2**).
- [10] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979, S. 10–23.
- [11] Eine interessante Konsequenz ist das fast gleichförmige Abnehmen der Wellenzahl der  $\nu_{\text{NO}}$ -Absorption in der Reihe **4a–o** für beide Bindungsarten ( $\pi$ ,  $\tilde{\nu} = 1745-1733$  cm<sup>-1</sup>;  $\sigma$ ,  $\tilde{\nu} = 1701-1692$  cm<sup>-1</sup>).

## Thermodynamisch kontrollierte enantiofaciale Selektivität bei der Bindung von Aldehyden an chirale Metallkomplex-Fragmente – der Mechanismus der Interkonversion diastereomerer $\pi$ -Aldehyd-Komplexe $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\eta^2-\text{O}=\text{CHAR})]\text{BF}_4$ \*\*

Von N. Quirós Méndez, Charles L. Mayne und J. A. Gladysz \*

Eines der herausragendsten Themen der asymmetrischen Synthese und Trennung ist das Ereignis der „chiralen Erkennung“<sup>[1]</sup>. Ein chiraler Rezeptor kann zum Beispiel selektiv enantiofacial an ein prochirales organisches Molekül, wie etwa einen Aldehyd oder ein monosubstituiertes Alken, binden, so daß überwiegend einer von zwei möglichen diastereomeren  $\pi$ -Komplexen gebildet wird. Um den Mechanismus der Enantioselektion vollständig nachzeichnen zu können, sind Daten zur kinetisch und zur thermodynamisch kontrollierten Bindungsselektivität des Substrats sowie Interkonversionsgeschwindigkeiten der Diastereomere erforderlich<sup>[2]</sup>. In dieser Arbeit stellen wir die ersten thermodynamischen Daten für die enantiofaciale Selektivität bei der Bindung von Aldehyden an chirale Metall-Komplexfragmente sowie die Ergebnisse von 2D-NMR-Experimenten vor, die eine Interkonversion der entstandenen  $\pi$ -Diastereomere nach einem neuartigen intramolekularen Mechanismus zeigen. Die elektronischen Effekte, die sich aus diesen Daten ergeben, sind wahrscheinlich für asymmetrische Umwandlungen über Metall- $\pi$ -Komplexe von breiterer Bedeutung.

IR-Spektren einer Lösung des *p*-Methoxybenzaldehyd-Komplexes **1f** zeigen, daß er als temperaturabhängige Mischung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Isomeren vorliegt<sup>[3, 4]</sup>.



a, Ar =  $\text{C}_6\text{F}_5$ ; b, Ar =  $4-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; c, Ar =  $4-\text{ClC}_6\text{H}_4$ ; d, Ar =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; e, Ar =  $4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ; f, Ar =  $4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von **1f** untersucht. Obwohl einige Resonanzsignale in der Nähe des Lösungsmittel-Gefrierpunktes eine Verbreiterung zeigten, wurde in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  keine Aufspaltung von Signalen beobachtet ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ ).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in tiefer schmelzendem  $\text{CDCl}_2\text{F}$  ergaben jedoch eine Aufspaltung des  $\text{PPh}_3$ -Signals in drei Signale (Abb. 1; 136 K:  $\delta = 22.8$ , 12.9, 9.4; Flächenverhältnis 28:58:14). Aufgrund bekannter Daten<sup>[3, 5]</sup> wurde das Tieffeldsignal dem  $\sigma$ -Isomer **III** (Schema 1) zugeordnet<sup>[4a]</sup>. Die beiden Hochfeldsignale sind charakteristisch für  $\pi$ -Isomere und wurden deshalb den Diastereomeren mit den idealisierten Strukturen **I** und **II** (81:19) zugeordnet<sup>[6]</sup>. Diese unterscheiden sich in der an das chirale Rhenium-Komplexfragment  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^\oplus$  gebundenen Seite des trigonalen Zentrums des Aldehyds.

\* Prof. J. A. Gladysz, N. Quirós Méndez, Dr. C. L. Mayne  
Department of Chemistry  
University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. Ar steht hier für Aryl-Substituenten.