

Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, XVI¹⁾

Kinetik und Mechanismus der Epimerisierung optisch aktiver Molybdän- und Wolfram-Verbindungen

*Henri Brunner** und *Wolfgang Anton Herrmann*

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg, Universitätsstraße 31

Eingegangen am 11. August 1972

Die Epimerisierung der tetragonal-pyramidalen Molybdän-Komplexe **1a** und **b** sowie der Wolfram-Verbindungen **2a** und **b** wurde in Dimethylformamid- und Acetonitril-Lösung polarimetrisch verfolgt. Die Reaktionen verlaufen nach 1. Ordnung, und die Geschwindigkeitskonstanten ändern sich bei Zusatz von Triphenylphosphin und Schiffschen Basen nicht. Die Wolfram-Komplexe **2a** und **b** epimerisieren deutlich schneller als die entsprechenden Molybdän-Verbindungen **1a** und **b**. Die Epimerisierung dürfte über intramolekulare Pseudorotationen verlaufen.

Optically Active Transition Metal Complexes, XVI¹⁾

Kinetics and Mechanism of the Epimerisation of Optically Active Molybdenum and Tungsten Compounds

The epimerisation of the tetragonal-pyramidal molybdenum compounds **1a** and **b** as well as that of the tungsten complexes **2a** and **b** was investigated polarimetrically in dimethylformamide and acetonitrile solution. The reactions proceed according to 1st order kinetics and their rate constants do not change on addition of triphenylphosphine and Schiff bases. The tungsten complexes **2a** and **b** epimerize appreciably faster than the corresponding molybdenum compounds **1a** and **b**. The epimerization is proposed to occur by intramolecular pseudorotations.

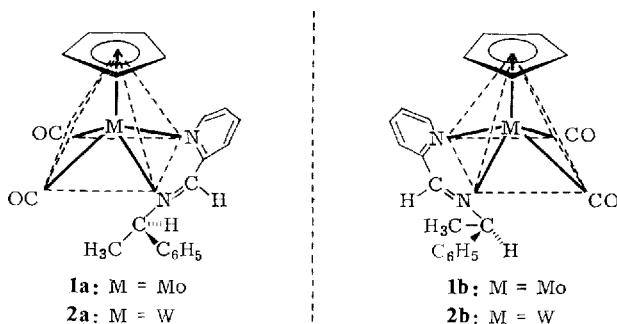
In den tetragonal-pyramidalen Kationen der Komplexe **1a** und **b** bzw. **2a** und **b** liegen die Metallatome jeweils in entgegengesetzter Konfiguration vor^{2,3)}. Die Diastereomeren-Gemische **1a, b** bzw. **2a, b** lassen sich durch fraktionierte Kristallisation in die reinen (+)- und (-)-drehenden Verbindungen **1a** und **b** sowie **2a** und **b** trennen.

Im festen Zustand oder bei Raumtemperatur auch in Lösung zeigen die Verbindungen keine merkliche Abnahme der Drehwerte. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Kinetik des Drehwertabfalls und dem Mechanismus der Konfigurationsänderung an den Zentralatomen bei höheren Temperaturen.

¹⁾ XV. Mitteil.: *H. Brunner und M. Lappus*, Angew. Chem. **84**, 955 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 923 (1972).

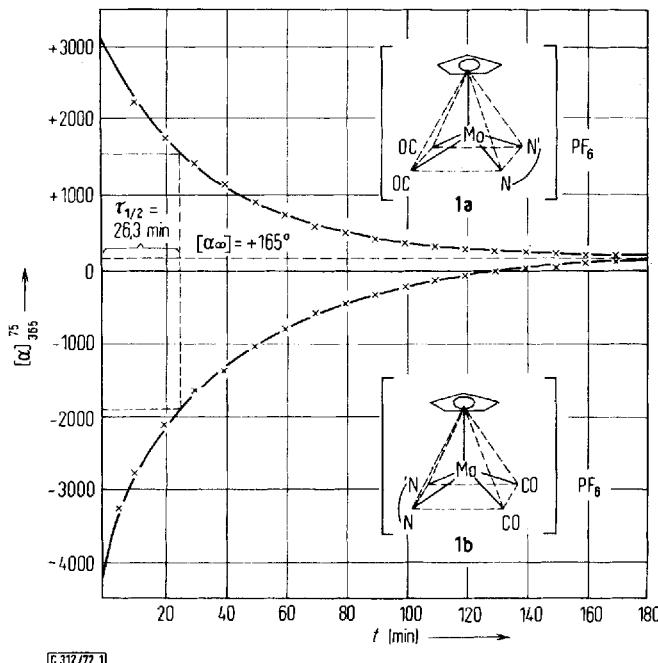
²⁾ *H. Brunner und W. A. Herrmann*, Angew. Chem. **84**, 442 (1972), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 418 (1972).

³⁾ *H. Brunner und W. A. Herrmann*, Chem. Ber. **105**, 3600 (1972).



Epimerisierung der Diastereomeren 1a, b und 2a, b

Die Abnahme der Drehwerte der Diastereomeren wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bei 365 nm in Dimethylformamid und Acetonitril polarimetrisch verfolgt. In der Abb. ist die Epimerisierung von **1a** und **b** bei 75° in Dimethylformamid dargestellt, die ebenso wie die der Komplexe **2a** und **b** stets zu positiven Grenzdrehwerten $[\alpha]_{\infty}$ führt.



Kinetik des Drehwertabfalls von (+)- und (-)-Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[α -methyl-N-(2-pyridylmethylen)benzylamin]molybdän-hexafluorophosphat (**1a** bzw. **b**) in Dimethylformamid bei 75°

Trägt man den Ausdruck $\log|([\alpha]_t) - [\alpha]_{\infty}|$ gegen die Zeit t auf, so erhält man Geraden, aus denen man die Geschwindigkeitskonstanten für die Annäherung an das

Epimerisierungsgleichgewicht ermitteln kann. Dabei erhält man dieselben Geschwindigkeitskonstanten k , gleichgültig ob man von **1a** oder **1b** bzw. **2a** oder **2b** ausgeht.

Bei der Variation der Konzentrationen von **1a**, **b** und **2a**, **b** um eine Zehnerpotenz sind die Geschwindigkeitskonstanten konzentrationsunabhängig. Die Epimerisierung folgt also einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k für die Annäherung an das Gleichgewicht setzen sich aus der Summe von $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ für die Umwandlung der Diastereomeren **1a** und **b** bzw. **2a** und **b** ineinander zusammen. Für die Berechnung von $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K erforderlich. Dabei gilt für die Reaktion



die Beziehung

$$K = \frac{k_{(+)}}{k_{(-)}} = \frac{B_{(-)\infty}}{A_{(+)\infty}} = \frac{A_{(+)\infty} - A_{(+)\infty}}{A_{(+)\infty}} \quad (2)$$

Unter Verwendung des Ausdrucks⁴⁾

$$\alpha_{\infty} = A_{(+)\infty} \cdot [\alpha_{(+)}] + (A_{(+)\infty} - A_{(+)\infty}) \cdot [\alpha_{(-)}] \quad (3)$$

erhält man mit (2):

$$K = \frac{[\alpha_{(+)}] - [\alpha_{\infty}]}{[\alpha_{\infty}] - [\alpha_{(-)}]} \quad (4)$$

wobei $A_{(+)\infty}$ und $A_{(+)\infty}$ die Konzentration des eingesetzten Diastereomeren zur Zeit $t = 0$ bzw. $t \rightarrow \infty$, $[\alpha_{\infty}]$ den spezifischen Gleichgewichtsdrehwert, α_{∞} den gemessenen Grenzdrehwert sowie $[\alpha_{(+)}]$ und $[\alpha_{(-)}]$ die spezifischen Drehwerte der optisch reinen Diastereomeren darstellen. Mit

$$k = k_{(+)} + k_{(-)} \quad (5a)$$

gelangt man zu

$$k_{(-)} = k/K + 1 \quad (5b)$$

$$k_{(+)} = k - k_{(-)} \quad (5c)$$

Die errechneten Gleichgewichtskonstanten (Gl. 4) liegen für alle untersuchten Systeme zwischen 0.58 und 0.75. Die nach (5b) und (5c) ermittelten Werte für $k_{(+)}$ und $k_{(-)}$ sind neben den spezifischen Enddrehwerten $[\alpha_{\infty}]$, den Gleichgewichtskonstanten K und den Aktivierungsparametern ΔS^{\ddagger} , ΔG^{\ddagger} sowie ΔH^{\ddagger} für Dimethylformamid und Acetonitril in der Tab. zusammengestellt.

Durch Ausgleichsrechnung für die Funktion $f(\log k/(1/T))$ wurde der wahrscheinliche Fehler von ΔH^{\ddagger} zu ± 0.1 kcal/mol ermittelt. Die mittlere Fehlerbelastung der Einzelmessungen von k liegt zwischen ± 1 und $\pm 3\%$. Für ΔS^{\ddagger} und ΔG^{\ddagger} erhält man bei totaler Differentiation der entsprechenden Bestimmungsgleichungen nach deren Variablen maximale Fehler von $\pm 5\%$.

⁴⁾ R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 99 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß die Wolfram-Komplexe schneller epimerisieren als die Molybdän-Verbindungen. Bei 55.0° z.B. liegt der Faktor in der Größenordnung einer Zehnerpotenz. Dagegen weichen die in Dimethylformamid ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nicht erheblich von den in Acetonitril erhaltenen ab.

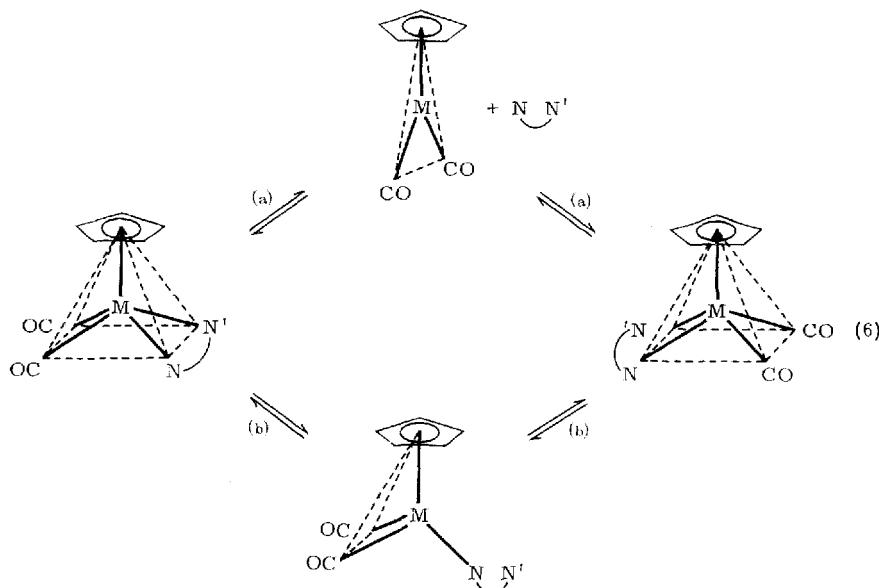
Die Epimerisierung von **1a, b** und **2a, b** wurde auch in Gegenwart von Triphenylphosphin sowie von α -Methyl-*N*-(2-pyridylmethylene)benzylamin [$\text{[},2\text{-Pyridincarbinaldehyd-(1-phenyläthylimin)}\text{]}^{\text{+}}$] jeweils in den Molverhältnissen Komplex: Ligand = 1:1 und 1:10 untersucht. Dabei werden die kinetischen Parameter gegenüber den an den reinen Diastereomeren durchgeführten Messungen nicht verändert. Daß die Konfigurationsumwandlung am Metall nicht von irreversibler Zersetzung begleitet ist, die ebenfalls zum Absfall der Drehwerte beitragen würde, ließ sich durch die C,H,N-Analyse einer epimerisierten Probe beweisen (vgl. exp. Teil, 2.).

Reaktionsmechanismus

Für die Konfigurationsänderung der Komplexe **1a, b** und **2a, b** müssen grundsätzlich zwei Reaktionsmechanismen diskutiert werden:

1. *Intermolekularer Mechanismus*: Während der Epimerisierung dissoziieren Metall-Ligand-Bindungen. Dabei ist nur die Spaltung der Metall-Azomethin-Bindungen in Betracht zu ziehen, da keine Beispiele für die reversible Lösung der $\pi\text{-C}_5\text{H}_5 - \text{M}$ -Bindung bekannt sind und bei der Dissoziation der $\text{M}-\text{CO}$ -Bindung, bedingt durch die Flüchtigkeit von Kohlenmonoxid, Neben- bzw. Zersetzungprodukte auftreten sollten.

a) Die vollständige Dissoziation des zweizähnigen Azomethin-Liganden vom Metall nach Gleichung (6a) konnte durch ein einfaches Experiment ausgeschlossen



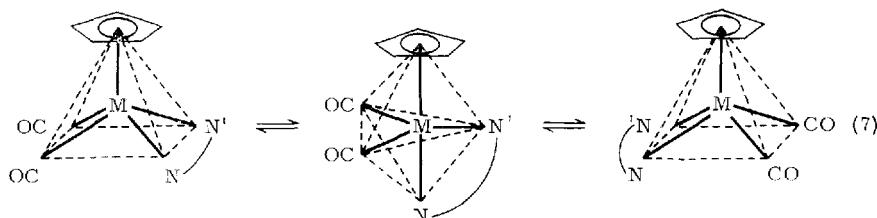
Tab. Spezifische Gleichgewichtsdrehwerte $[\alpha_{\infty}]$ (grad), Gleichgewichtskonstanten K , Geschwindigkeitskonstanten $k_{C_6^+}$ und $k_{C_6^-}$ (1/s) und Aktivierungsparameter nach Eyring für die Epimerisierung der Molybdän-Komplexe **1a** und **b** in Dimethylformamid und Acetonitril

t °C	Dimethylformamid						Acetonitril					
	1a, b $[\alpha_{\infty}]$	1a $10^4 k_{C_6^+}$	1b $10^4 k_{C_6^-}$	2a, b $[\alpha_{\infty}]$	2a $10^4 k_{C_6^+}$	2b $10^4 k_{C_6^-}$	1a, b $[\alpha_{\infty}]$	1a $10^4 k_{C_6^+}$	1b $10^4 k_{C_6^-}$	2a, b $[\alpha_{\infty}]$	2a $10^4 k_{C_6^+}$	2b $10^4 k_{C_6^-}$
50.0	—	—	—	34.5	0.690	0.83	1.21	—	—	290	0.744	1.61
55.0	150	0.667	2.01	3.02	3.50	0.685	1.62	2.35	3.50	0.597	2.61	4.37
60.0	150	0.667	3.18	4.77	3.55	0.679	2.99	4.40	3.65	0.592	4.56	7.64
65.0	165	0.661	5.93	8.97	3.60	0.674	4.31	6.39	3.80	0.586	7.25	12.4
70.0	165	0.661	9.83	14.9	3.80	0.653	8.02	12.3	3.95	0.581	12.6	21.7
75.0	165	0.661	17.4	26.5	4.20	0.613	12.4	20.2	4.00	0.579	18.9	32.5
80.0	165	0.661	28.5	43.2	—	—	—	—	4.05	0.577	34.4	59.6
85.0	165	0.661	52.1	78.9	—	—	—	—	—	—	—	—
90.0	170	0.659	81.0	123	—	—	—	—	—	—	—	—
95.0	190	0.651	123	189	—	—	—	—	—	—	—	—
					1a	1b	2a	2b		1a	1b	2a
	$\Delta S^{a,b}$	-3.90	-3.00		-4.54	-2.70			-10.28	-8.92		-16.5
	$\Delta G^{a,c}$	26.5	26.2		25.1	24.8			26.4	26.0		24.8
	$\Delta H^{a,c}$	25.1	25.1		23.5	23.8			22.8	22.9		19.1
a)	Errechnet für $t = 75.0^\circ\text{C}$.		b)	In cal/grad · mol.		c)	In kcal/mol.					19.5

werden: Der die Schiffsche Base des 2-Pyridincarbaldehyds mit (–)-1-Phenyläthylamin enthaltende Komplex **1b** wurde für die Dauer von 10 Halbwertszeiten mit einem Überschuß (1:10) von *N*-(2-Pyridylmethylene)methylamin in Dimethylformamid-Lösung auf einer Temperatur von 80° gehalten. Nach Entfernung des zugesetzten Liganden zeigte das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts vollständige Übereinstimmung mit dem der eingesetzten Verbindung **1b**. Würde bei der Epimerisierung der Chelat-Ligand dissoziieren, so müßten im Produkt die beiden verschiedenen Azomethin-Liganden zu finden sein.

b) Der Azomethin-Ligand dissoziiert nach Gleichung (6b) mit einem der beiden Haftatome vom Zentralmetall ab und rotiert um die verbleibende Metall-Stickstoff-Bindung. Mit der Wiederverknüpfung der gespaltenen Azomethin-Metall-Bindung sollte in diesem Falle die Koordination von Lösungsmittelmolekülen oder von zugesetzten Liganden konkurrieren. Dabei sollte insbesondere die Komplexbildung mit starken π -Akzeptor-Liganden, wie Triphenylphosphin, zur Bildung von Nebenprodukten führen. Da $P(C_6H_5)_3$ -haltige Nebenprodukte nicht nachgewiesen werden konnten, halten wir die Chelatringöffnung während der Isomerisierung für unwahrscheinlich.

2. *Intramolekularer Mechanismus:* Die Epimerisierung der tetragonal-pyramidalen Komplexe **1a, b** und **2a, b** verläuft ohne Spaltung von Bindungen. Gleichung (7) zeigt eine der beiden Möglichkeiten für die Umwandlung der Diastereomeren ineinander über eine trigonale Bipyramide als Zwischenstufe bzw. Übergangszustand. Dabei läßt sich aufgrund des vorliegenden Materials nicht entscheiden, welche N-Atome die axiale bzw. äquatoriale Position einnehmen. Der Mechanismus ähnelt dem Berry-Pseudorotationsprozeß⁵⁾. Es ist jedoch auch möglich, daß die Epimerisierung über einen Turnstile-artigen Übergangszustand verläuft⁶⁾.



Der vorgeschlagene intramolekulare Mechanismus ist mit allen kinetischen Daten, den Aktivierungsparametern^{7,8)}, der beobachteten Lösungsmittelabhängigkeit und den durchgeführten Konkurrenz- bzw. Austauschversuchen vereinbar.

Versuche zur Darstellung enantiomerer Komplexe

Die Komplexe **1a, b** und **2a, b** stellen Diastereomere dar, die nicht mehr in Enantiomere übergeführt werden können. Zur Gewinnung von enantiomeren Verbindungen versuchten wir deshalb, kationische Dicarbonylcyclopentadienylmolybdän-

⁵⁾ R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).

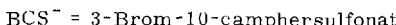
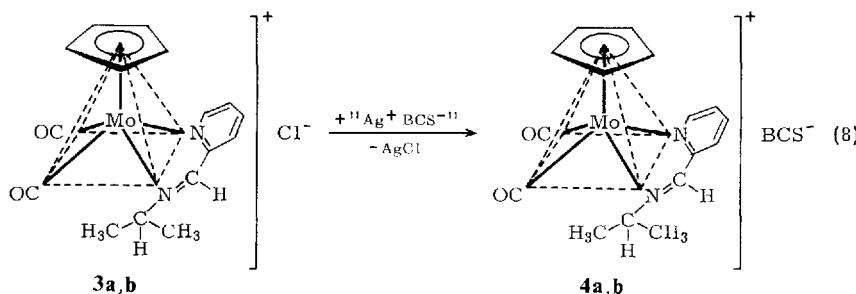
⁶⁾ P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis und I. Ugi, Angew. Chem. **83**, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 687 (1971).

⁷⁾ R. J. Angelici und W. Loewen, Inorg. Chem. **6**, 682 (1967).

⁸⁾ R. J. Angelici, Organomet. Chem. Rev. **3**, 173 (1968).

Komplexe mit achiralen Schiffsschen Basen zu spalten. Die Racemisierung dieser optisch aktiven Verbindungen sollte Aufschluß geben über den Einfluß des Azomethin-Liganden auf Geschwindigkeit und Mechanismus der Konfigurationsänderung am Metallatom.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[N-(2-pyridylmethylene)isopropylamin]molybdän-chlorid (**3a, b**)³⁾ wurde durch Umsetzung mit dem Silbersalz der 3-Brom-10-camphersulfinsäure („Ag⁺BCS⁻“) nach Gleichung (8) in das Diastereomeren-Gemisch **4a, b** übergeführt. Nach erfolgter Trennung sollten sich die Komplexe **4a** und **b** durch Anionenaustausch leicht in die enantiomeren Hexafluorophosphate umwandeln lassen. Das komplexe 3-Brom-10-camphersulfonat **4a, b** konnte zwar in reiner Form erhalten werden, die Diastereomeren-Trennung durch fraktionierte Kristallisation und Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln blieb jedoch erfolglos.



Es mußte deshalb geprüft werden, ob durch den Einfluß des Sulfonat-Anions in Lösung die Epimerisierung von **4a, b** schon bei Raumtemperatur so stark beschleunigt wird, daß die Auftrennung in die Diastereomeren nicht erfolgen kann. Aber Zusätze von 3-Brom-10-camphersulfinsäure zu dem Diastereomeren **1b** änderten die Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung bei 75° in Dimethylformamid nicht. Gleichzeitig wurde damit bewiesen, daß die Epimerisierung durch starke Säuren nicht beeinflußt wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. Polarimetrische Messungen: Die untersuchten Verbindungen **1a** und **b** bzw. **2a** und **b** wurden nach I. c.³⁾ dargestellt. Die polarimetrischen Messungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff mit einem Polarimeter 141 M der Firma Perkin-Elmer mit angeschlossenem Kompensationsschreiber 165 durchgeführt. Die Küvetten, mit Hilfe eines Haake-Thermostaten Modell R 20 (Wasserfüllung) auf konstanter Temp. gehalten, hatten eine Schichtdicke von 1 cm. Die kontinuierliche Temp.-Kontrolle zeigte, daß die Abweichungen Δt während der Messungen höchstens $\pm 0.05^\circ$ betragen. Die Konzentration der Proben lag außer bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit im Bereich zwischen 0.7 und 1.2 mg/ml. Die verwendeten Lösungsmittel^{9, 10)} waren stickstoffgesättigte Uvasole der Firma E. Merck,

⁹⁾ Dimethylformamid ist unter Ausschluß von Tageslicht aufzubewahren, da es sich sonst allmählich zersetzt¹⁰⁾.

¹⁰⁾ W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

Darmstadt. Die gemessenen maximalen Drehwinkel betrugen $0.15\text{--}0.40^\circ$ bei einer Polariometergenauigkeit von 0.002° .

Von allen Diastereomeren wurde bei jeder angegebenen Temp. dreimal das Zeitverhalten des Drehwerts vermessen; die gefundenen Einzelwerte weichen voneinander um höchstens $\pm 3\%$ ab. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten stellen somit Mittelwerte aus je 6 Messungen dar. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten konnte bei Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel der Bereich zwischen 55 und 95° gewählt werden. Der niedrigere Siedepunkt von Acetonitril erlaubte nur Messungen bis 80° .

2. Produktanalyse eines epimerisierten Komplexes: 286 mg (0.5 mmol) **1b** wurden 5 h bei 80° in Dimethylformamid unter Ausschluß von Luftsauerstoff gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands wurde analysiert.

$C_{21}H_{19}MoN_2O_2]PF_6$ (572.3) Ber. C 44.07 H 3.34 N 4.89 Gef. C 44.06 H 3.29 N 4.94

3. Darstellung von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[*N*-(2-pyridylmethylene)isopropylamin]molybdän-(3-brom-10-camphersulfonat) (4a, b**):** 4 g (10 mmol) Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-[*N*-(2-pyridylmethylene)isopropylamin]molybdän-chlorid (**3a, b**)³⁾ werden in der wäsr. Lösung von 11 mmol des Silbersalzes der 3-Brom-10-camphersulfinsäure¹¹⁾ gelöst (Gesamt-volumen ca. 350 ml) und unter Ausschluß von Tageslicht und Luftsauerstoff 2 h bei 40° gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden Silberchlorid und die schwerlöslichen Zersetzungspprodukte mittels einer G-4-Fritte abgetrennt. Das Filtrat dampft man i. Wasserstrahlvak. bei 40° ein und trocknet den Rückstand i. Hochvak. Das Rohprodukt nimmt man in 50 ml Äthanol auf und filtriert das darin unlösliche, nicht umgesetzte Silbersalz der 3-Brom-10-camphersulfinsäure mittels einer G-4-Fritte ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch 24 stdg. Extraktion mit Äther und anschließendes Umkristallisieren aus Aceton/Methylenchlorid (1 : 1) gereinigt. Der Komplex ist in Methylenchlorid und Äthanol sehr gut löslich. Ausb. 5.81 g (86%) plättchenförmige Kristalle, Schmp. $170\text{--}171^\circ$ (Zers. ab 166°). — IR (KBr): ν_{CO} 1982, 1974 vs und 1908, 1900 vs; $\nu_{C=N}$ 1606 m. — 1H -NMR (CDCl₃, i. TMS): C₅H₅ τ 4.23 (s; Int. 5); C₃H₇ 8.43 (d; 6); CH₃ (Anion) 8.70 bzw. 9.03 (2s; jeweils 3). — UV (Aceton): 523 nm (ε 7030); Schulter ca. 460; schwache Bande bei ca. 360. — $[\alpha]_D^{20}$ (0.9 mg/ml; in Methylenchlorid): 336 nm: +879°; 365 nm: +323°.

$C_{16}H_{17}MoN_2O_2]C_{10}H_{14}BrO_4S$ (675.4) Ber. C 46.24 H 4.63 N 4.15
Gef. C 46.32 H 4.66 N 4.13

¹¹⁾ W. J. Pope und J. Read, J. Chem. Soc. **105**, 800 (1914).